

(19) 日本特許庁 (J P) 再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

WO 00 / 4 3 4 2 6

発行日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(43) 国際公開日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(51) Int. Cl.
C 08 F 4/045
2/38
10/00

F I
C 08 F 4/045
2/38
10/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全139頁)

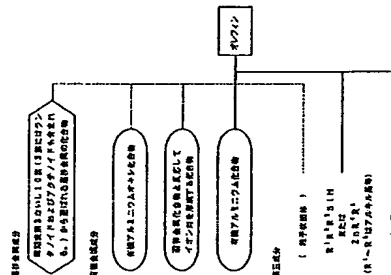
出願番号 特願2000-594641 (P2000-594641)
(21) 国際出願番号 PCT / J P 0 0 / 0 0 3 0 1
(22) 国際公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)
(31) 優先権主張番号 特願平11-14621
(32) 優先日 平成11年1月22日 (1999.1.22)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(51) 指定国 E P, D E, F R, G B, I T, N L, C A, J P, K R, U S

(71) 出願人 三井化学株式会社
東京都千代田区豊田三丁目2番5号
(72) 発明者 伊東田 博一
千葉県袖ヶ浦市長瀬字松二番580番32 三井化学株式会社
(73) 発明者 松本 智博
山口県玖珂郡和木町和水大丁目1番2号
三井化学株式会社
(74) 代理人 外野士 鈴木 俊一郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体

(57) 【要約】

本発明は、生成された水素濃度または水素の存在下で高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法およびこの方法により得られたシリルオレフィン重合体を提供しようとするものである。オレフィン重合体の製造方法は、周期表第3ないし10族の遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン化化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれた化合物 (B) とからなる触媒の存在下、有機ケイ素化合物 (C) またはシアルキル置換化合物 (D) の共存下、かつ水素 (E) の存在下または不存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。 (ただし、水素 (E) の不存在下とは、遷移金属化合物 (A) はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を必ず含む。)



WO 00 / 4 3 4 2 6

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれた遷移金属の化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

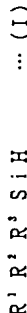
び

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれた少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (I I) で表されるジアルキル置換化合物



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアリール基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)

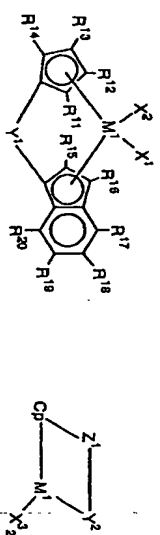
) から選ばれる遷移金属の化合物 (A-1) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項3】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (A-2) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項4】

上記化合物 (A) が下記一般式 (I V) または (V) で表される化合物 (A-3) である請求の範囲第1項に記載のオレフィン重合体の製造方法；



... (I V)

... (V)

(式 (I V) 中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、致芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O$ 、 $-CO$ 、 $-S$ 、 $-SO$ 、 $-SO_2$ 、 $-Ge$ 、 $-Sn$ 、 $-NR^2$

$-P$ (R^2)、 $-P$ (O) (R^2)、 $-B$ (R^2) または $-Al$ (R^2)、 $-Si$ (R^2) は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。) を示す。

(式 (V) 中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M^1 に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、 Y^2 は酸素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、 X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有していてもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

【請求項5】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクテイツクインテックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴とする請求の範囲第1ないし4項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項6】

請求の範囲第1ないし4項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法により得られ、末端が請求の範囲第1項に記載の一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクテイツクインテックスが95以上であることを特徴とするシリル末端オレフィン重合体。

【請求項7】

(A-1) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

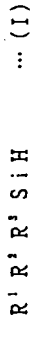
(B-2) 前記化合物 (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、

および

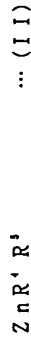
(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と
からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (I I) で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

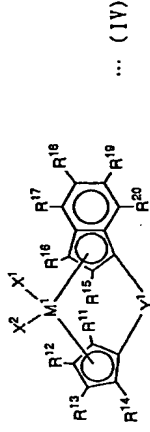
【請求項8】

上記化合物 (A-i) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) である請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項9】

上記化合物 (A-i) が下記一般式 (I V) で表される化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-iii) である請求の範囲第7項に記載のオレフィン重合体の製造方法。

法；



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $R^{1'}$ ないし R^{20} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 $R^{1'}$ ないし R^{20} のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、飽芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-P(R^{1'})-$ 、 $-P(O)(R^{1'})-$ 、 $-BR^{1'}$ 、または $-AlR^{1'}$ (ただし、 $R^{1'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。) を示す。

【請求項10】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクティクインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴とする請求の範囲第7項ないし9項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項11】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、
アイソタクトイックインデンデックスが95以上であることを特徴とするシリル末端
オレフィン重合体。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体に関し、さらに詳しくは、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法、末端にシリル基を有するオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端オレフィン重合体に関する。

背景技術

従来エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造する方法として、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体状触媒触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒の存在下に、オレフィンを重合させる方法が知られている。またジルコニウムなどの遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物 (アルミノキサン) とからなるメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法が知られており、メタロセン系触媒を用いると高活性で分子量の高いオレフィン重合体が得られ、得られたオレフィン重合体は分子量分布および組成分布が狭いことが知られている。

ところでオレフィン重合体の製造に際しては、水素を用いて分子量を調節することが一般的であるが、例えば前記メタロセン系触媒のような高分子量のポリマーを生成し得る触媒を用いて分子量の低いポリマーを製造しようとする場合には、大量の水素を使用することとなる。この場合には重合系内の水素濃度が高いため、重合活性の大幅な低下または所望しない官能基に対する急速な水素化などがおこり、好適な結果が得られない。このためメタロセン系触媒のような高分子量のポリマーを生成し得る触媒を用い低分子量のオレフィン重合体を製造する際に、重合活性をあまり低下させることのない連鎖移動剤の出現が望まれている。

連鎖移動剤としては、特開平4-227604号公報にはチタン系触媒の存在下にエチレン共重合体を製造するに際してジアルキル亜鉛化合物を用いることが記載され、特開平9-95514号公報にはメタロセン系触媒の存在下にエチレン (共) 重合体を製造するに際してシラン化合物を用いることが記載されている。

。このうちシラン化合物を用いる方法では、使用するメタロセン化合物が(置換)シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物に限定され、また水素と併用するとどのような効果を奏するのか全く記載されていない。

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて検討した結果、遷移金属触媒の存在下にオレフィンを(共)重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物と、水素とを併用すると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができることを見出した。また、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む特定の遷移金属触媒の存在下にオレフィンを(共)重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物を用いると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができることを見出し本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法、高い重合活性で末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端オレフィン重合体の提供することとを目的としている。

発明の開示

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

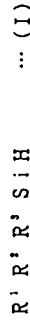
(A) 周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3) 有機アルミニウム化合物
から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、
(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D) 下記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

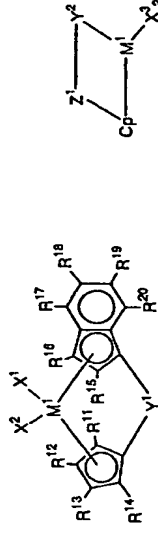
および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

本発明では、上記化合物(A)が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物(A-1)であることが好ましく、

上記化合物(A)が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物(A-2)であることがより好ましく、

上記化合物(A)が下記一般式(IV)または(V)で表される化合物(A-3)であることがさらに好ましい。



... (IV)

... (V)

(式(IV)中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 R^1 ないし R^{10} は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の

炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なっているように、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^1$ 、 $-P(R^1)(R^2)$ 、 $-P(R^1)(R^2)$ 、 $-BR^1$ 、または $-AlR^1$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに同一でも異なっているように、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)を示す。

式(V)中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 Cp は M^1 に π 結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、 Z^1 は酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位原子を示し、 Y^2 は酸素原子、リン原子、硫黄原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位原子を示し、 X^1 は互いに同一でも異なっているように、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有しているように炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物(C)および水素(E)の共存下に炭素原子数3以上のオレフィンを

重合または共重合することにより、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

また本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、

(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D) 下記一般式(I)

II) で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、

$R^1 R^2 R^3 SiH \quad \dots (I)$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なっているように、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)

$ZnR^1 R^2 \quad \dots (II)$

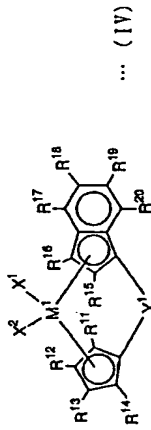
(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なっているように、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

本発明では、上記化合物 (A-i) がシクロロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれぞれがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) であることが好ましく、

上記化合物 (A-i) が下記一般式 (IV) で表される化合物 (但し、インデニル基を2個有し、かつそれぞれがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-iii) であることがより好ましい。



(式中、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換していてもよく、 X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、 Y^1 は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-P(R^{1'})-$ 、 $-P(O)(R^{1'})-$ 、 $-BR^{1'}$ 、または $-AlR^{1'}$ (ただし、 $R^{1'}$ は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子ま

たはハロゲン原子である。)を示す。

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物 (A-i) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、前記化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物 (C) の共存下かつ水素 (E) の不存在下に、炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクトティックインデンックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

本発明に係るシリル末端オレフィン重合体は、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクトティックインデンックスが95以上であることを特徴としている。

このようなシリル末端オレフィン重合体は、例えば上記のようなオレフィン重合体の製造方法により製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について具体的に説明する。

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合も包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル亜鉛化合物、

および

(E) 水素の共存下にてオレフィンを重合または共重合している。

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

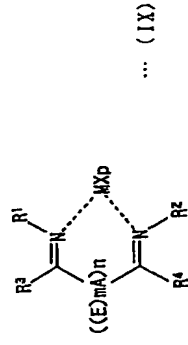
本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) は、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物である。

周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属として具体的には、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどが挙げられ、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

このような遷移金属化合物 (A) としては、従来オレフィンの重合に触媒として用いられる遷移金属化合物が挙げられ、これらの遷移金属化合物には TiCl_4 、 TiCl_3 、またはこれらから誘導される化合物これらを含む複合物などのチタン化合物、メタロセン化合物、遷移金属イミン化合物、遷移金属イミド化合物、遷移金属アミド化合物、遷移金属ジフェノキシ化合物、サリチルアリジン配位子を有する遷移金属化合物、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 6414-6415 に提案された遷移金属化合物などが含まれる。

遷移金属化合物 (A) として、例えば配位子の N、O、S 原子で金属と結合した遷移金属化合物が挙げられ、この場合の結合とは、共有結合、配位結合を示し、共有結合と配位子結合とが混在している。上記共有結合と配位結合との

混在とは、例えば、イミンの N とアミド、イミンの N と酸素アニオン、イミンの N とアミド、酸素原子とアミドなどを示す。このような遷移金属化合物として h 具体的には、例えば下記一般式 (IX) または (X) で表される化合物がある。

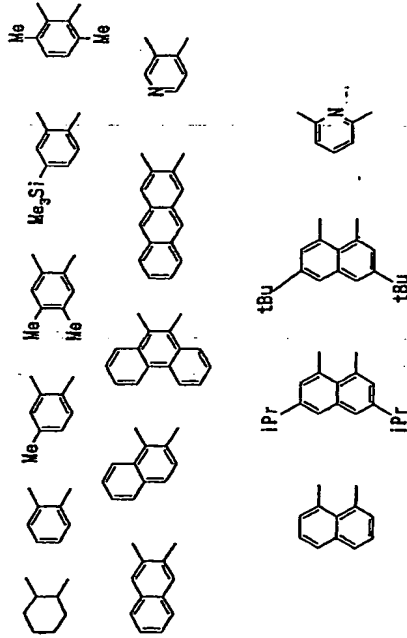


式中、M は周期表第3～10族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましく、特に、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウムであることが好ましい。

$R^1 \sim R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基 (但し、 R^1 および R^2 は N に対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有する炭化水素基を除く。)、ハロゲン化炭化水素基 (但し、 R^1 および R^2 は N に対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有するハロゲン化炭化水素基を除く。)、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭化水素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭化水素原子数が6～20のアリール基 (但し、 R^1 および R^2 は、N に対してオルト位が水素であるアリール基を除く。)；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭化水素原子数が1～20のアルキル基、前記炭化水素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置

$C(iPr)(iBu)CH_2-$, $-CH_2C(iPr)(iPen)CH_2-$,
 $-CHSi(Me)CH_2-$, $-CH_2Si(Et)CH_2-$, $-CH_2-$,
 $Si(nBu)CH_2-$, $-CH_2Si(Ph)CH_2-$, $-CH(Me)CH_2CH_2CH(Me)-$, $-CH(Ph)CH_2CH(Ph)-$, $-Si(Me)_2-$,
 $-OSi(Me)_2-$,



などの基が挙げられる。

なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrは
 n-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基
 を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-
 Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPen
 はシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニ
 ル基を示す。

pは、Mの価数を満たす数であり、0～7の整数である。Xは、水素原子、ハ
 ロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン
 化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2
 以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよい

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子
 数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニ
 ル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチ
 ル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイ
 コシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、ア
 ダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルな
 どのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリー
 ルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エ
 チルフェニル、プロピルフェニル、ジフェニル、ナフチル、メチルナフチル、ア
 ントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

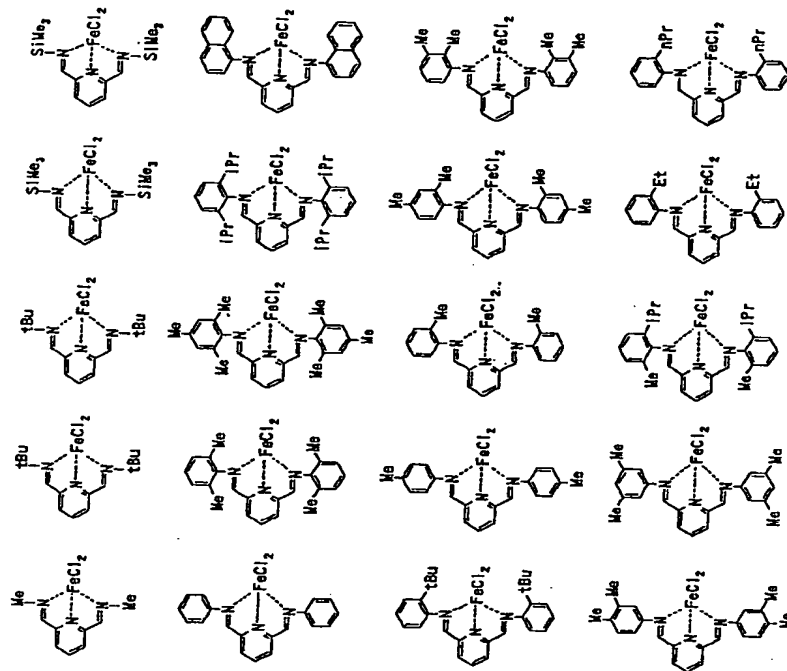
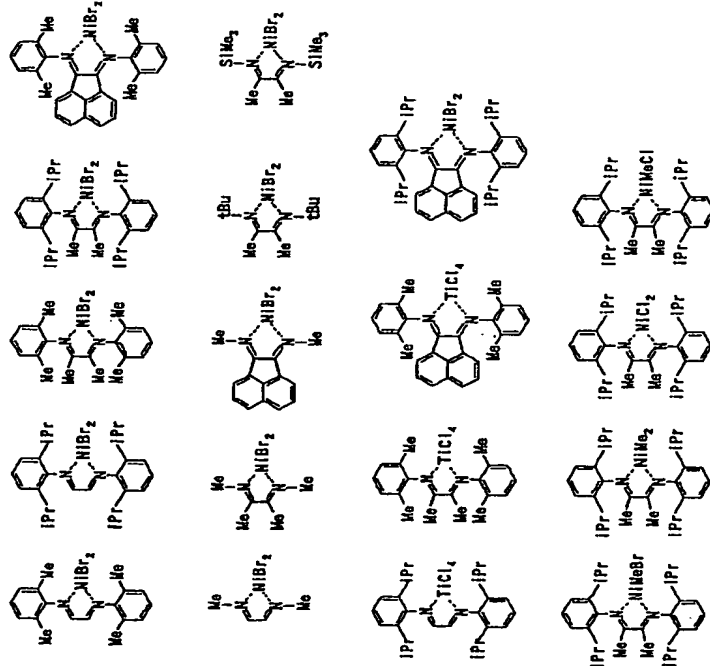
炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1
 ～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては
 、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ
 基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのア
 リーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーールアルコキシ
 基などが挙げられる。

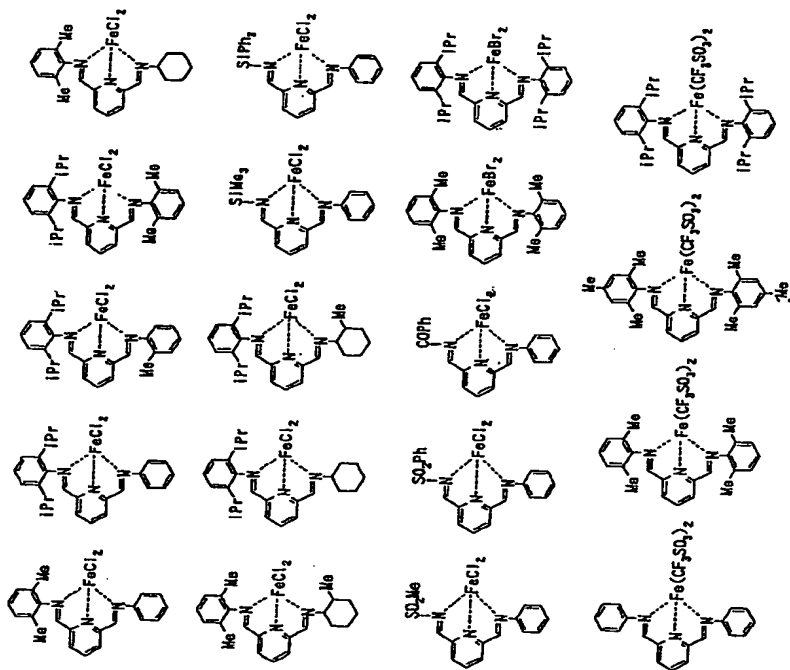
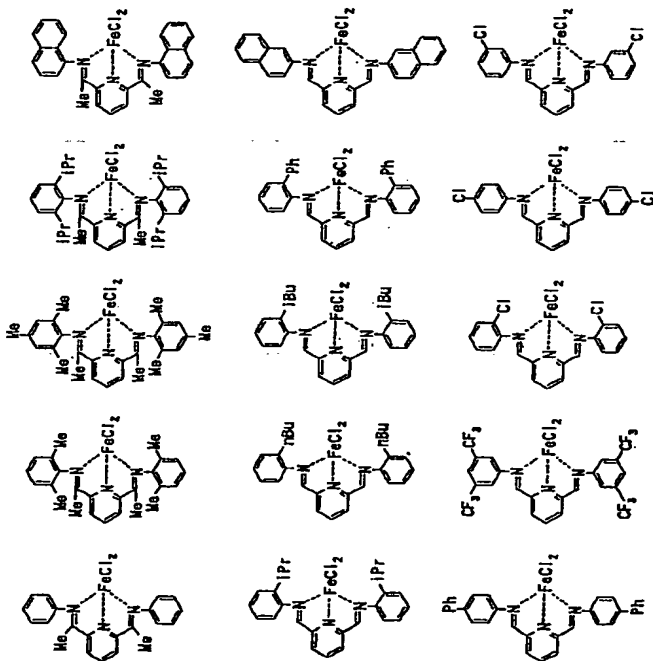
イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、な
 らびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルス
 ルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメ
 チルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-ク
 ロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのス
 ルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルス
 ルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネー
 ト、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられ
 る。

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置
 換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；ト
 リメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシル

シリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

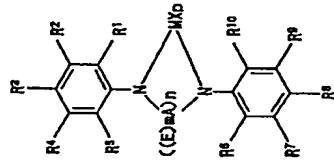
これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I X)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。





なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、ニッケルをパラジウムに置き換えた遷移金属化合物、鉄をコバルト、ルテニウム、ロジウムに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよい、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

次に一般式(X)で表される遷移金属化合物について説明する。



... (X)

式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

$R^1 \sim R^{10}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。ただし、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつ $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアルキル基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルな

どのアリールアルキル基などが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリールオキシ基として具体的には、フェノキシ、2, 6-ジメチルフェノキシ、2, 4, 6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキカルボニル、フェノキカルボニル、*p*-クロロフェノキカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、パレリル、バルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ペンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルペンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

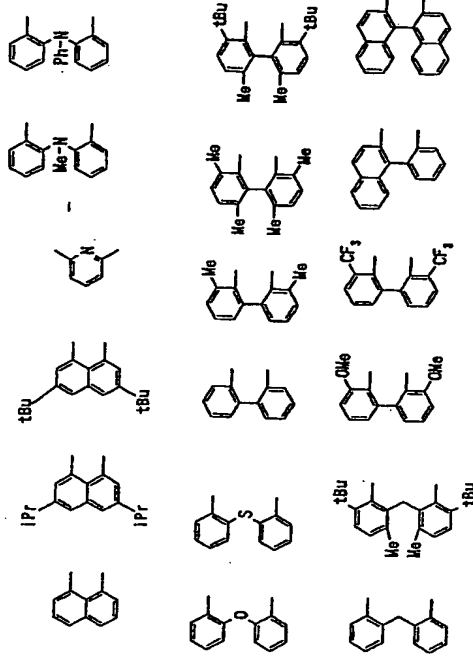
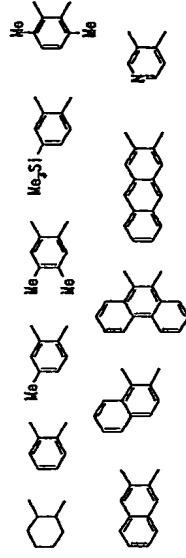
スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルフェニルスルホンアミド、*N*-メチルフェニルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

また $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $R^6 \sim R^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

m は、0～2の整数である。 n は、1～5の整数である。 A は、周期表第13

～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、イオウ原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子、窒素原子またはケイ素原子であることが好ましい。また、Aが窒素原子、酸素原子、リン原子、イオウ原子などの非共有電子対を有する原子の場合には、AはMに配位していてもよい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

E は、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を有する置換基である。E で示される基が複数存在する場合は、E で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また E で示される 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

[illegible] $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2$ 

などのような基が挙げられる。

なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。pは、Mの価数を満たす数であり、0～4の整数である。Xは、水

炭素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっているもよい。

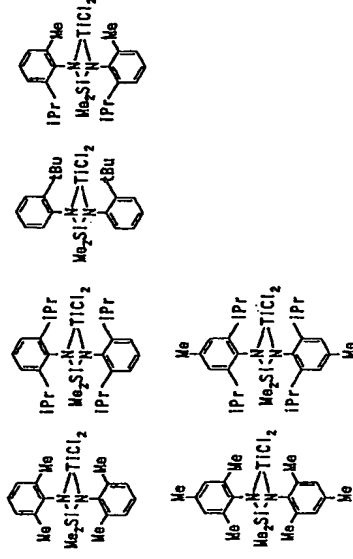
ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリーラルアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリーラルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

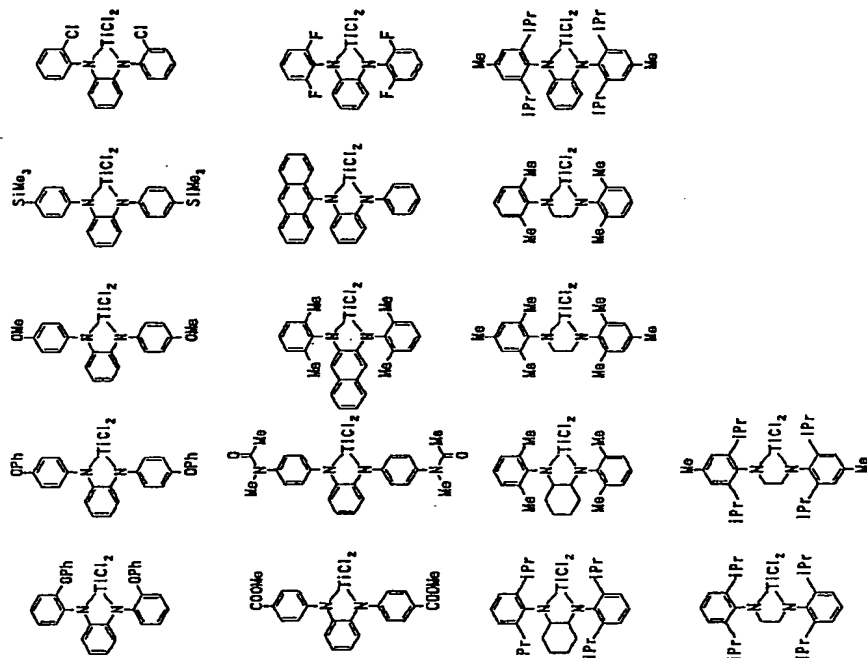
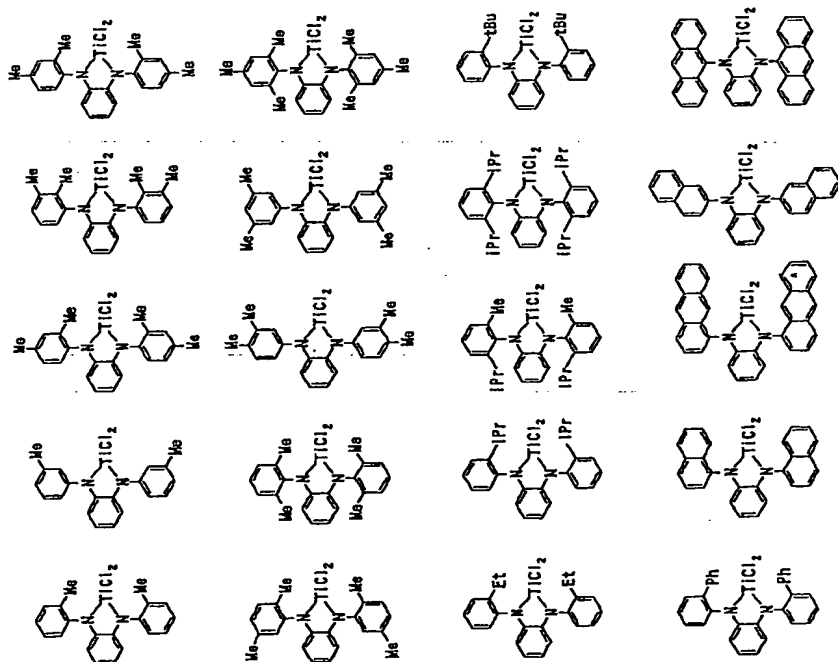
炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーラルコキシ基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

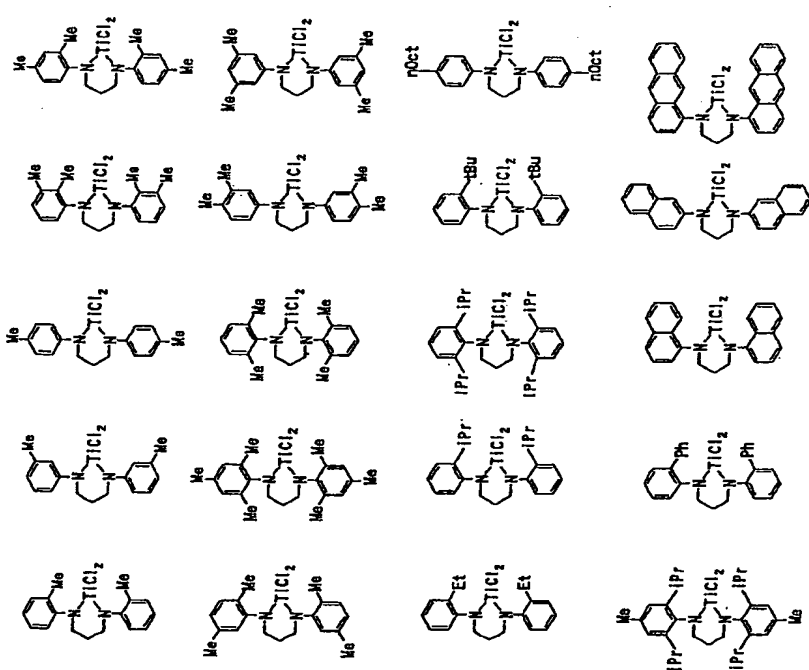
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

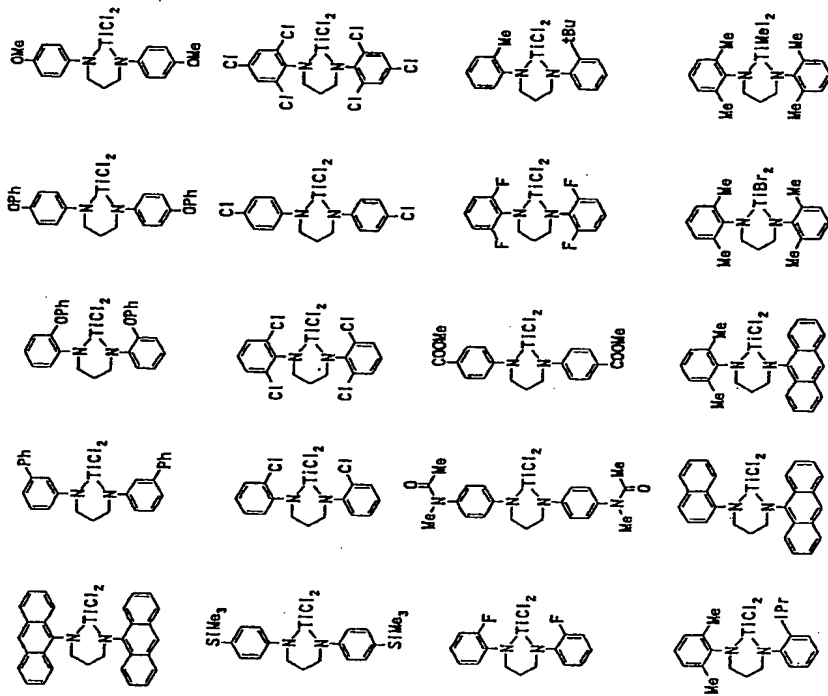


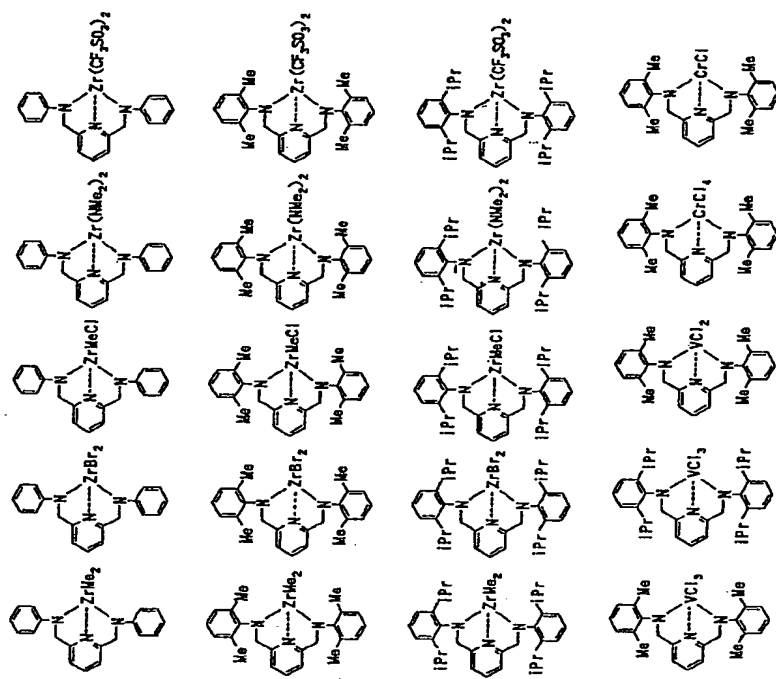
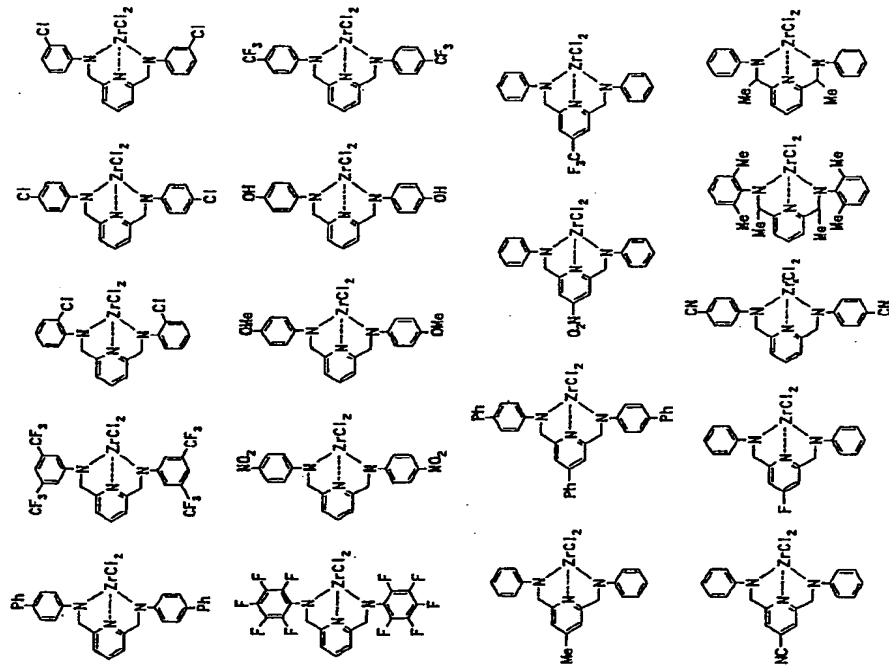


(33)



(34)





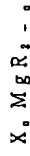
なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、nOctはn-オクタチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをタンタル、ニオブに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また遷移金属化合物 (A) として具体的には、例えばチタン、マグネシウム、

ハロゲンを必須とする固体触媒成分がある。

固体触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下記式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、 n は $0 \leq n < 2$ であり、 R は水素または炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、 n が 0 である場合 2 個の R は同一でも異なってもよい。 X はハロゲンである。

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物としては、具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、

エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド、

ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。

還元能を有しないマグネシウム化合物としては、具体的に、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、炭化マグネシウム、弗化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム

、ジ-n-オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシウム；ジフェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などを挙げることができる。

これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素-酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(i i)を用いて液体状態にすることができる。この電子供与体(i i)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類、金属酸エステル類などが挙げられ、

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数 $1 \sim 18$ のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数 $1 \sim 18$ のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール

、2-エトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、1-メトキシプロパノール、2-メトキシプロパノール、2-エトキシプロパノールなどのアルコキシアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ペンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ペンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンジルアミン、デトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；テトラエトキシシタン、テトラブローボキシシタン、テトラ-*i*-ブローボキシシタン、テトラブトキシシタン、テトラヘキソキシシタン、テトラブトキシコニウム、テトラエトキシコニウムなどの金属酸エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせ用いてもよい。

(O-iso-C₄H₉)、Ti(O-2-エチルヘキシル)、などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いてもよい。

固体状タタケン触媒成分を調製する際には電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ホリエーテル類などが用いられる。

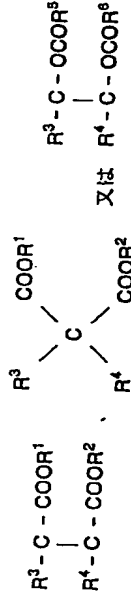
具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；

酢酸N、N-ジメチルアミド、安息香酸N、N-ジエチルアミド、トルイル酸N、N-ジメチルアミドなどの酸アミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ニビル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バベロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数 2~18 の有機酸エステル類が挙げられる。

また有機酸エステル類としては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

(44)



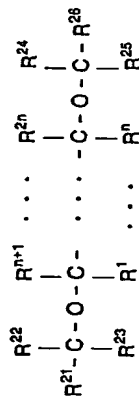
(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または非置換の炭化水素基、 R^5 は置換または非置換の炭化水素基、 R^6 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^2 と R^3 とは互いに連結されて環状構造を形成している水素基である。また、 R^4 が置換されている場合は、 N 、 O 、 S などの異原子を含み、たとえば、 $C-O-C$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_2 、 H 、 $-C-N-C-$ 、 NH ；などの基を有する)

このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪酸ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

上記一般式で表される多価カルボン酸エステル類の好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 α -メチルグルタル酸ジイソブチル、 β -メチルグルタル酸ジイソブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジエチル、イソブチルマロン酸ジエチル、イソブチルマロン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸 n -ブチル、メチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジ n -ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジ n -ブチル、フタル酸ジ n -ヘブチル、フタル酸ジ n -オクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ(2-メチルペンチル)、フタル酸ジ(3-メチルペンチル)、フタル酸ジ(4-メチルペンチル)、フタル酸ジ(2,3-ジメチルブチル)、フタル酸ジ

タル酸ジ (3-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (4-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (5-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (3-エチルベンチル)、フタル酸ジ (3, 4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ (2, 4-ジメチルベンチル)、フタル酸ジ (2-メチルヘキシル)、フタル酸ジ (2-メチルオクチル)、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフタレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、3, 4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げられる。

これらのうち、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。さらに電子供与体としては、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 (以下「ポリエーテル」ということがある) が挙げられる。このポリエーテルとしては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、硫黄あるいはこれらから選択される2種以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、たとえば下記一般式で示されるポリエーテルが好ましい。



(式中、nは2≦n≦10の整数であり、R¹〜R²⁵は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意のR¹〜R²⁵、好ましくはR¹〜R²⁴は共にベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい)

このようなポリエーテル化合物としては、具体的には、

2- (2-エチルヘキシル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロパニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-

-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-フェニルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-シクロヘキシルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (p-クロロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-ナフチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (2-フルオロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (1-デカヒドロナフチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2- (p-ブチルフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジエチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ブロビル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ペンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (p-クロロフェニル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (2-シクロヘキシルエチル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2- (2-エチルヘキシル) -1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジブトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソブロビル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-t-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジネオペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソブロビル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ペンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シ

クロヘキシルメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 3-ジフェニル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ジベンジル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジシクロヘキシル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 3-ジイソプロピル-1, 4-ジエトキシブタン、2, 2-ビス (p-メチルフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 3-ビス (p-クロロフェニル) -1, 4-ジメトキシブタン、2, 4-ジフェニル-1, 4-ジメトキシブタン、2, 5-ジフェニル-1, 5-ジメトキシヘキサン、2, 4-ジイソプロピル-1, 5-ジメトキシベンタン、2, 4-ジイソアミル-1, 5-ジメトキシベンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1, 2-ジイソプロピル-1, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジイソアミロキシエタン、1, 3-ジイソアミロキシプロパン、1, 3-ジネオペンチロキシプロパン、2, 2-イソトラメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ベンタメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ヘキサメチレン-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 2-ビス (メトキシメチル) シクロヘキサン、2, 8-ジオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、3, 7-ジオキサスピロ [3, 3, 1] ノナン、3, 7-ジオキサスピロ [3, 3, 0] オクタン、3, 3-ジイソプロチル-1, 5-オキソノナン、6, 6-ジイソブチルジオキシヘブタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1, 1-ビス (ジメトキシメチル) シクロヘキサン、1-ビス (メトキシメチル) ピシロ [2, 2, 1] ヘプタン、1, 1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロ

チル-2-メトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1, 3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

またポリエーテルとしては、トリス (p-メトキシフェニル) ホスフィン、メチルフェニルビス (メトキシメチル) シラン、ジフェニルビス (メトキシメチル) シラン、メチルシクロヘキシルビス (メトキシメチル) シラン、ジ-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、シクロヘキシル-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シラン、i-プロピル-tert-ブチルビス (メトキシメチル) シランなどを挙げることができる。

これらのうちでも、2, 2-ジイソプロチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス (シクロヘキシルメチル) -1, 3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

本発明では、電子供与体としては、有機酸エステル類及びポリエーテルが好ましく、芳香族ジエステル類及びポリエーテルがより好ましく用いられる。上記のような電子供与体は2種以上併用することもできる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状態触媒成分中に含まれていれよい。したがって固体状態触媒成分を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくてもよく、固体状態触媒成分を調製する過程でこれらの化合物を生成する他の化合物を用いてもよい。この際も、2種以上の電子供与体が生成するように他の化合物を用いることもできる。

上記に説明したこれらの化合物から固体状態触媒成分を調製する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば下記のような方法が挙げられる

、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ジシクロヘキサトリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキサトリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp

キシロジメトキシシラン、キシロヘキシルメチルジメトキシシラン、キシロヘキシ
ルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシ
シラン、ジエルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピル
トリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、
フェニルトリメトキシシラン、γ-ブチルプロピルトリエトキシシラン、メチル

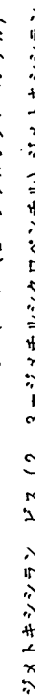
t-ブチルトリエキシシラン、n-ブチルトリエキシシラン、iso-ブチ
 ルトリエキシシラン、フェニルトリエキシシラン、γ-アミノプロピルトリ
 エキシシラン、クロルトリエキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン
 、ビニルトリアブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキ
 シルトリエキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボル
 ナントリエキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エ

lilyoxyl シテン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシシラン)、ビニ

ルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-

ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシ

ラン、ジメチルシクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシ

[illegible]

リシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジ

ロペンチアルメルエトキシシラン、シクロペンチアルメルエトキシシラン、シクロペンチルジエチルメルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメルエトキシシランなど。

トキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビス ρ -トリルジメトキシシラン、 ρ -トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナムメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

さらに本発明では、電子供与体 (i) として、2, 6-置換ピペリジン類、2, 5-置換ピペリジン類、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリ η -プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリ η -ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、トリイソアミルホスファイト、ジエチル η -ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2, 6-置換テトラヒドロピラン類、2, 5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。これらの電子供与体 (i) は、2種以上併用することもできる。

遷移金属化合物 (A) としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含める。) の遷移金属化合物 (A-1) が好ましく、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物 (A-2) がより好ましく、下記一般式 (IV) または (V) で表される遷移金属化合物であることがさらに好ましい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) の遷移金属化合物 (A-1) としては、例えば下記一般式 (I I I-1) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

M' L, ... (I I I-1)

式中、M' は周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には上記したものと同様の遷移金属原子が挙げられ、好ましくは周期表第4族の遷移金属原子 (ジルコニウム、チタン、ハフニウム) であり、好ましくはジルコニウムである。

x は遷移金属原子 M' の原子価を構えず数であり、遷移金属原子 M' に配位する配位子 L の個数を示す。

L は遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個の L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L は、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などである。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデン基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデン基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

上記一般式 (I I I-1) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換) アルキレン基、(置換) シリレン基などの2個の結合基を介して結合されていてもよい。このように2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されており、M' が周期表第4族の遷移金属原子である遷移金属化合物としては、後述するような一般式 (I

II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。

炭素原子数1ないし20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフエニル、トリメチルフエニル、エチルフエニル、プロピルフエニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1ないし20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフエノキシ、ジメチルフエノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

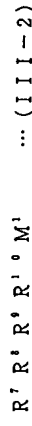
イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルペンゼンスルフォネート、トリイソブチルペンゼンスルフォネート、p-クロルペンゼンスルフォネート、ペンタフルオロペンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルペンゼンスルフィネート、ペンタフルオロペンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリ

メチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフエニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフエニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

このような遷移金属化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (II-2) で示される。



式中、 M^1 は、周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

R^1 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) を示し、

R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なっていてもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子)、炭素原子数1ないし20の (ハロゲン化) 炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

本発明では上記一般式 (II-2) で示される遷移金属化合物において、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である化合物が好ましく用いられる。また、 R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) である場合、 R^3 および R^4 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

以下に、前記一般式 (II-1) で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

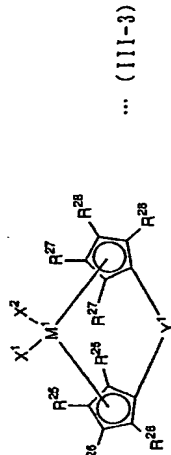
[illegible]

ムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロ
リド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビ
ス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチ
ルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1, 2-および1, 3-置換体を含み、三置換体は、1, 2, 3-および1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, t-ertryなどの異性体を含む。

また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物も挙げられる。

2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、例えば下記一般式(II-3)で表される化合物が挙げられる。



式中、 M' は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R^5 、 R^6 、 $R^{2'}$ および $R^{1'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、前記一般式 (I I - 1) 中の L と同様の炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などを示す。

錠剤含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基。

アミノ基などが挙げられる。

リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。

また $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成しているものもよい。

なお、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれ例えば $R^{2'}$ と $R^{3'}$ などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。 $R^{1'}$ ないし $R^{5'}$ で示される基のうち同一の符号を付したものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、前記Lと同様のものが挙げられる。

これらのうち炭素原子数1ないし20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数1ないし4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-1)中のLと同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

Y^1 は、炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含

有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{1'}$ 、 $-P(R^{1'})$ 、 $-P(O)(R^{1'})$ 、 $-BR^{1'}$ または $-AlR^{1'}$ （ただし、 $R^{1'}$ は、互いに同一でも異なっている）もよく、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である）を示す。

炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。

2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

また、 $R^{1'}$ は、前記一般式(III-1)中のLと同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。

これらのうち Y^1 は、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニ

ルなどのアルケニル基などが挙げられる。これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアールキル基が好ましく、さらに炭素原子数1ないし4のアールキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または $R^{1'}$ と同様の炭素原子数1ないし6の炭化水素基を示す。

$R^{1'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数6ないし16のアールキル基を示し、具体的にはフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

これらのアールキル基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアールキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアールキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ペンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアールキル基などの炭素原子数1ないし20の炭化水素基；

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X^1 および X^2 と同義である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素基であることが好ましい。

Y^1 は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y^1 と同義である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケ

イ素含有基であることがより好ましく、アールキルシリレン、アールキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

以下に上記一般式 (I I I - 4) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)\}$ | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(\alpha$ -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(\beta$ -ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(1-アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(2-アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(9-アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -フルオロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -クロロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(m$ -クロロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(o$ -クロロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -プロモフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(p$ -メチル-4-(2-メチル-4-(p$ -トリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレン-ビス $\{1-(2-メチル-4-(m$ -トリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、 rac -$$$

ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (オ-トリル) インデニル)
 | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチ
 ル-4- (o, o'-ジメチルフェニル) -1-インデニル) | ジルコニウムジク
 ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-エチ
 ルフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
 レン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-i-プロピルフェニル) インデニル)
 | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチ
 ル-4- (p-ベンジルフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
 ac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-ビフェニル)
 インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1
 - (2-メチル-4- (m-ビフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロ
 リド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-トリメ
 チルシリレンフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
 チルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (m-トリメチルシリレンフェニ
 ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
 | 1- (2-メチル-4- (p-フェニル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、
 rac-ジエチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-フェニルインデニル
) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ- (i-プロピル) シリレン-ビス |
 1- (2-メチル-4- (n-プロチル) シリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (p-フェニルイン
 デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス
 | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
 ac-メチルフェニルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデ
 ニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス | 1- (2-
 メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
 (p-トリル) シリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル)
 | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス
 | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
 ac-メチレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコ

ニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニル
 インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス |
 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、ra
 c-ジメチルスチレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル)
 | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチ
 ル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジプロミド、rac-ジメチルシ
 リレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジ
 メチル、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルイ
 ンデニル) | ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス |
 1- (2-メチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムクロリドSO₂M
 e、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-メチル-4- (フェニルインデ
 ニル) | ジルコニウムクロリドOSO₂Me、rac-ジメチルシリレン-ビス
 | 1- (2-エチル-4- (フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
 ac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-4- (α-ナフチル) イン
 デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-
 エチル-4- (β-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、r
 ac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-4- (2-メチル-1-ナ
 フチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
 ビス | 1- (2-エチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) | ジルコニウ
 ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-4- (9
 -アントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
 レン-ビス | 1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) | ジ
 ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-
 4- (o-メチルフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
 ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-4- (m-メチルフェニル) イン
 デニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-
 エチル-4- (p-メチルフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリ
 ド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1- (2-エチル-4- (2, 3-ジメ
 チルフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ

レン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (2, 4-ジメチルフエニル) インデニル)
)| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エ
チル-4 - (2, 5-ジメチルフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (2, 4, 6-
トリメチルフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチ
ルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (o-クロロフェニル) インデニ
ル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エ
チル-4 - (m-クロロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (p-クロロフェニ
ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス |
1 - (2-エチル-4 - (2, 3-ジクロロフェニル) インデニル) | ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (2,
2, 6-ジクロロフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (3, 5-ジクロロフェニ
ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス |
1 - (2-エチル-4 - (2-プロモフェニル) インデニル) | ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (3-ア
プロモフェニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (4-プロモフェニル) インデニル) | ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-
4 - (4-ピフエニル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
メチルシリレン-ビス | 1 - (2-エチル-4 - (4-トリメチルシリルフエニ
ル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
| 1 - (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-n-プロピル-4 - (α -ナ
フチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス | 1 - (2-n-プロピル-4 - (β -ナフチル) インデニル) | ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1 - (2-n-プロピル-
4 - (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、r

a c-jメチルシリレン-ビス | 1-(2-n-プロピル-4-(5-アセナ
チル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビ
ス | 1-(2-n-プロピル-4-(9-アントリル) インデニル) | ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-n-プロピル-
4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-i-プロピル-4-フェニルインデニル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-i-
プロピル-4-(α-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
c-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-i-プロピル-4-(β-ナフチル)
インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-
-(2-i-プロピル-4-(8-メチル-9-ナフチル) インデニル) | ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-i-プロピ
ル-4-(5-アセナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-i-プロピル-4-(9-アントリル)
インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-
-(2-i-プロピル-4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-
フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-(α-ナフチル) インデニル) | ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-
(β-ナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシ
リレン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) イ
ンデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(
2-s-ブチル-4-(5-アセナフチル) インデニル) | ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-(9-7
ントリル) インデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレ
ン-ビス | 1-(2-s-ブチル-4-(9-フェナントリル) インデニル) | ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス | 1-(2-n-ベン
チル-4-フェニルインデニル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル

(67)

(89)

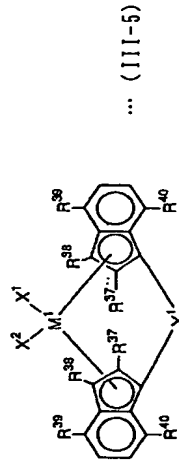
また上記のような化合物中のジルコニウムをサタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。

本発明では、通常前記一般式（ⅠⅠ-4）で表される遷移金属化合物のラセ

≡体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

このような一般式(III-4)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63-67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

次に、一般式 (I I - 5) で表される遷移金属化合物について説明する。



式中、 M' は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R'' および R''' は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、前記一般式 (I I I - 1) 中の L と同様の炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または前記一般式 (I I I - 3) 中の R'' ないし R''' と同様の窒素含有基、リン含有基を示す。

これらのうち $R^{1'}$ は、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましく、 $R^{2'}$ は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましい。

R^1, R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ないし 20 のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどの直鎖状または分岐状アルキル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

これらのうちR'は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X^1 および X^2 と同義である。

Y' は、前記一般式 (III-3) 中の Y' と同義である。

以下に上記一般式 (I I - 5) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

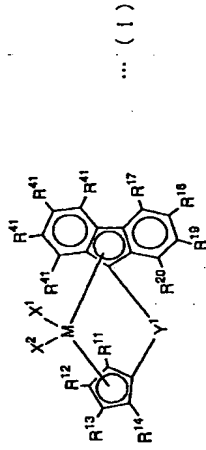
[illegible]

[illegible]

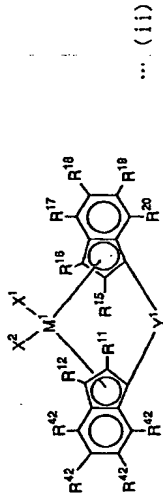
フエニルシリレン-ビス 11-(2, 3, 7-トリメチル-4-エチルインデン-
ル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス 11-
-(2, 3, 7-トリメチル-4-い-プロピルインデンル) | ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジ (p-クロロフエニル) シリレン-ビス 11-(2, 3,
7-トリメチル-4-い-プロピルインデンル) | ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス 11-(2-メチル-4-い-プロピル-7-メ
チルインデンル) | ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス 11-
-(2-メチル-4-い-プロピル-7-メチルインデンル) | ジルコニウム
メチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス 11-(2-メチル-4-い-
プロピル-7-メチルインデンル) | ジルコニウム-ビス (メタンスルフォネ-
ート)、rac-ジメチルシリレン-ビス 11-(2-メチル-4-い-プロピ
ル-7-メチルインデンル) | ジルコニウム-ビス (p-フエニルスルフィナト-
)、rac-ジメチルシリレン-ビス 11-(2-メチル-3-メチル-4-い-
プロピル-7-メチルインデンル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス 11-(2-メチル-4, 6-ジ-い-プロピルインデンル)
| ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス 11-(2-エ-
チル-4-い-プロピル-7-メチルインデンル) | ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス 11-(2-フエニル-4-い-プロピル-7-
メチルインデンル) | ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス 11-(2-メチルインデンル) | ジルコニウムジクロリド、rac-エチ
レン-ビス 11-(2, 4, 7-トリメチルインデンル) | ジルコニウムジクロ
リド、rac-イソプロピロリデン-ビス 11-(2, 4, 7-トリメチルインデ
ンル) | ジルコニウムジクロリドなど。

また $R^{1'}$ ないし $R^{2'}$ のうちと隣接する 2 個の基、例えば $R^{1'}$ および $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数 1 ないし 4 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 4 のハロゲン化炭化水素基、鹽素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などが置換していてもよい。

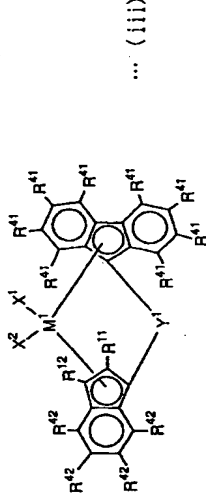
この場合前記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物は、下記一般式 (i) ないし (iv) のいずれかで表される。



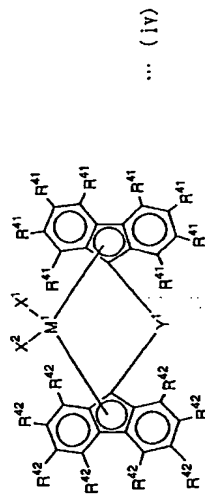
(1) ...



...



...

 $\dots (iv)$

式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子

数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示し、具体的に上記一般式(IV)中のR¹、ないしR²と同様の基または原子が挙げられる。)。

X' および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X' および X^2 と同義である。

Y' は、前記一般式 (III-3) 中の Y' と同義である。

以下に、前記一般式 (I V) で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

エチレンービス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムビス (メタンスルフォネート)、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムビス (p-トルエンスルフォネート)、エチレンービス (インデニル) ジルコニウムビス (p-クロロベンゼンスルフォネート)、エチレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド (トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレンービス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンービス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンー (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンー

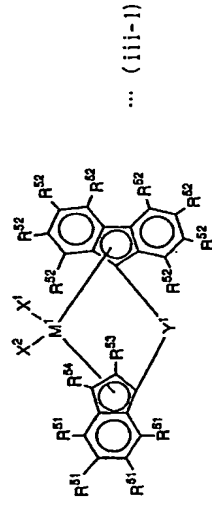
—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン—(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオロシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン—(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたは hafnium に代えた化合物を挙げることができる。

さらに前記一般式(III-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物として例示した化合物を挙げることができる。

前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物としては、下記一般式(iii-1)または(iii-2)で表される化合物がある。

まず、一般式(iii-1)で表される化合物について説明する。



式中、M'は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジルコニウムまたは hafnium であり、好ましくはジルコニウムである。

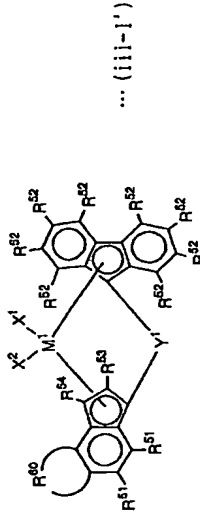
R⁵¹は、互いに同一でも異なっている、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数11ないし20のアリール基、炭素原子数12ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数13ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数12ないし40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、あるいはR⁵¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素

原子とともに、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成している。この場合、R⁵¹により形成される環はR⁵¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20である。

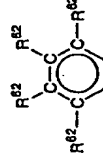
R⁵¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したシクロペンタジエニル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエニル基、縮合したインデニル基、縮合したテトラヒドロインデニル、縮合したフルオレニル基、縮合したテトラヒドロフルオレニル基、縮合したオクタヒドロフルオレニル基などが挙げられる。

R⁵¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに単数または複数の芳香環または脂肪環を形成したより具体的な例としては、インデニル基の4, 5-位のR⁵¹同士が結合して、炭素原子数4ないし20の2面の炭化水素基を形成した化合物がある。

このような化合物は、下記一般式(iii-1')で表される。



上記一般式(iii-1')中のR⁵⁰としては、例えばインデニル環の4-位と5-位の炭素と共に芳香環を形成する下記構造がある。



(式中、R⁵¹ないしR⁵⁴は、互いに同一でも異なっている、水素原子または炭素原子数1ないし3のアルキル基などを示す。)

なお、R⁵¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに形成した単数または複数の芳香環または脂肪環は、環状

アルキル基、環状アルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基、アリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基またはリン含有基で置換されているともよい。

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基、芳香環または脂環を形成している $R^{1'}$ 以外の $R^{2'}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

炭素原子数11ないし20のアリール基としては、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数13ないし40のアリールアルケニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数12ないし40のアルキルアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、

炭素原子数1ないし10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルプロピルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどが挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換しているともよい。

$R^{1'}$ は、互いに同一でも異なっているともよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有

有基またはリン含有基である。

また、 $R^{3'}$ で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香環または脂環を形成しているともよい。この場合、 $R^{3'}$ により形成される環は $R^{3'}$ が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20であり、芳香環、脂環を形成している $R^{3'}$ 以外の $R^{3'}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基またはケイ素含有基である。

なお、 $R^{3'}$ で示される2個の基が、単数または複数の芳香環または脂環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記のような構造となる態様も含まれる。



炭素原子数1ないし10のアルキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数6ないし20のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基およびイオウ含有基としては、前記一般式 (I I I - 1) 中の L と同様の基が挙げられ、

窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式 (I I I - 3) 中の R³、ないし R^{3'} と同様の基が挙げられる。

これらのうち R³ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましい。

このような置換基として R³ を有するフルオレニル基としては、2, 7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の 2, 7-ジアアルキルのアルキル基としては、炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基が挙げられる。

なお、上述した R³ と R^{3'} は、互いに同一でも異なってもよい。

R³ および R^{3'} は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 2 ないし 10 のアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8 ないし 40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7 ないし 40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

これらのうち、R³ および R^{3'} は、少なくとも一方が炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基であることが好ましい。

X⁴ および X⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (I I I - 3) 中の X¹ および X² と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ないし 20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X⁴ と X⁵ とから形成される共役ジエン残基であり、

X⁴ と X⁵ とから形成される共役ジエン残基として具体的には、 $\eta^4-1, 4$ -ジフエニル-1, 3-ブタジエン、 $\eta^4-1, 3$ -ブタジエン、 $\eta^4-1, 4$ -ジベンジル-1, 3-ブタジエン、 η^4-1 -1-フエニル-1, 3-ベンタジエ

ン、 η^4-3 -メチル-1, 3-ベンタジエン、 $\eta^4-1, 4$ -ビス (トリメチルシリル)-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、 $\eta^4-2, 4$ -ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらのうち 1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、1-フエニル-1, 3-ベンタジエン、1, 4-ジフエニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数 1 ないし 10 の炭化水素基で置換されていてもよい。

これらのうち X⁴ または X⁵ は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。

Y¹ は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y¹ と同様である。これらのうち炭素原子数 1 ないし 5 の 2 価の炭化水素基、2 価のケイ素含有基または 2 価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2 価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。さらにこれらの 2 価の基のうちでも、-Y¹- の最短連結部が 1 個または 2 個の原子で構成されているものが好ましい。

以下に上記一般式 (i i i - 1) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン {2-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデンル} (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデンル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム

クロリド、ジフエニルシリレン(2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル)
)(9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2-メ
チル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル)(2, 7-ジメチル-9-フルオレニ
ル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2-メチル-4, 5-ベン
ゾ-1-インデニル)(2, 7-ジオクタプチル-9-フルオレニル) ジルコニ
ウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2-メチル- α -アセナフト-1-イン
デニル)(9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(
2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2, 7-ジメチル-9-フル
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(2-メチル- α -ア
セナフト-1-インデニル)(2, 7-ジオクタプチル-9-フルオレニル) ジ
ルコニウムジクロリド、メチルフエニルシリレン[2-メチル-4(9-フェナ
ントリル)-1-インデニル](9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
メチルフエニルシリレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデ
ニル](2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチ
ルフエニルシリレン[2-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル]
}(2, 7-ジオクタプチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メ
チルフエニルシリレン(2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル)(9-
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフエニルシリレン(2-メチル
-4, 5-ペンゾ-1-インデニル)(2, 7-ジメチル-9-フルオレニル)
ジルコニウムジクロリド、メチルフエニルシリレン(2-メチル-4, 5-ベン
ゾ-1-インデニル)(2, 7-ジオクタプチル-9-フルオレニル) ジルコニ
ウムジクロリド、メチルフエニルシリレン(2-メチル- α -アセナフト-1-
インデニル)(9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフエニルシ
リレン(2-メチル- α -アセナフト-1-インデニル)(2, 7-ジメチル-
9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフエニルシリレン(2-メ
チル- α -アセナフト-1-インデニル)(2, 7-ジオクタプチル-9-フル
オレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン[3-メチル-4(9-フェナン
トリル)-1-インデニル](9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エ
チレン[3-メチル-4(9-フェナントリル)-1-インデニル](2, 7-

ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン |3-メチル
-4 (9-フェナントリル)-1-インデニル| (2, 7-ジ-*t*-ブチル-9-
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-4, 5-ペ
ンゾ-1-インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレ
ン (3-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-4, 5-ペン
ゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニ
ウムジクロリド、エチレン (3-メチル-*a*-アセナフト-1-インデニル)
9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-*a*-アセ
ナフト-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウ
ムジクロリド、エチレン (3-メチル-*a*-アセナフト-1-インデニル) (2
, 7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
シリレン |3-メチル-4 (9-フェナントリル)-1-インデニル| (9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン |3-メチル-4 (9-
フェナントリル)-1-インデニル| (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル)
) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン |3-メチル-4 (9-フェナ
ントリル)-1-インデニル| (2, 7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-4, 5-ペンゾ-1-
インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン
(3-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-4, 5-
ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-*a*-アセナフト-1-
インデニル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン
(3-メチル-*a*-アセナフト-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-*a*-ア
セナフト-1-インデニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチル-9-フルオレニル) ジ
ルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン |3-メチル-4 (9-フェナント
リル)-1-インデニル| (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフ

[illegible]

-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ
 クロリド、エチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7
 -ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン
 (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブ
 チル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジメチ
 ル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオ
 レニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2
 -メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオ
 レニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペ
 ンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス
 (メタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムビス
 (トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4
 , 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フル
 オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4
 , 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フル
 オレニル) ジルコニウムビス (メタンスルホナト)、ジメチルシリレン (2, 6
 -ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリ
 ル) -9-フルオレニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホ
 ナト)、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニ
 ル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2
 , 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 シリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニ
 ル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-
 ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2

, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4,
 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル
) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペ
 ンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2
 , 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ
 リレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-i-
 プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-i-プロピル
 -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジ
 メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5
 - (1-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-tert-ブチル-9-
 フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル
 -4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチ
 ルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2,
 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン
 (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデニル) (2
 , 7-ジ-tert-ブトキシ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-インデ
 ニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ
 メチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ) -1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジ-i-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジク
 ロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ペンゾ
) -1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ

[illegible]

[illegible]

ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ(トリメチルシリル)-9-(4, 5-
メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2,
6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-t-ブチル-
9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
シリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ
(トリメチルシリル)-9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウ
ムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-
ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-t-ブチル-9-(4, 5-メチル
ンフエナントリル)) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 7-ジ
メチル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ(ト
リメチルシリル)-9-(4, 5-メチレンフエナントリル)) ジルコニウムジ
クロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル)
(2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ
チレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジプ
ロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メ
チル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-t-ブトキシ-9-フ
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-
4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-t-ブトキシ-9-フルオー
ニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペン
ゾ-1-インデニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウム
ジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-イン
デニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルメチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-
ジ-i-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチ
レン (2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-i-
-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (
2, 6-ジメチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9
-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチ
ル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ(トリメ

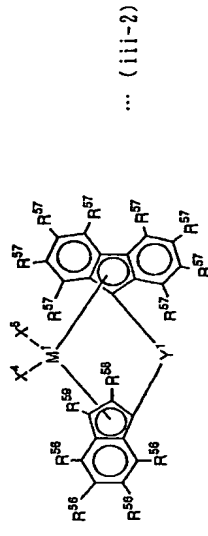
チルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン
 (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2
 , 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレ
 ン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2
 , 7-ジ-*tert*-ブトキシ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ
 チルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-イン
 デニル) (2, 7-ジフェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-イ
 ンデニル) (2, 7-ジ-*i*-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジ
 クロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(2-メチル-ペン
 ゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウム
 ジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ペ
 ンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオレニル) ジル
 コニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メ
 チル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-
 4, 5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル
 -4, 5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブ
 キシ-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-
 -ジメチル-4, 5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-ジ
 フェニル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2
 , 7-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル) (2, 7-
 -ジ-*i*-プロピル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメ
 チレン (2, 7-ジメチル-4, 5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)
) (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル
 メチレン (2-メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-*tert*-
 ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2-
 メチル-4, 5-ペンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル)

-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジ
 メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル-9-フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 6-ジメチル-
 4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フ
 ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジメチル-
 4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル
 -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン (2, 7-ジ
 メチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ (ト
 リメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
 レン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-ト-ブチ
 ル-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -1-フェニル-1, 3-ペンタジェ
 ン、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2,
 7-ジ (トリメチルシリル) -9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -1, 4-
 ジフェニルプタジェン、ジメチルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -2,
 4-ヘキサジェン、ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-
 インデニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウム η
 η^4 -1, 4-ジフェニル-1, 3-プタジェン、ジメチルシリレン (2, 6-ジ
 メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ (トリメチルシリル)
 -9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -3-メチル-1, 3-ペンタジェン、
 ジメチルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2,
 7-ジプロモ-9-フルオレニル) ジルコニウム η^4 -2, 4-ヘキサジェン
 、ジフェニルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2,
 7-ジトリメチルシリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェ
 ニルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-
 ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシ
 レン (2, 7-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ-
 ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン
 (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデニル) (2

, 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフ
 ェニルシリレン (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7-ジ
 (トリメチル) シリル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフ
 ェニルシリレン (2, 6-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2,
 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェ
 ニルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) (2, 7
 -ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニ
 ルシリレン (2, 7-ジメチル-4, 5- (2-メチル-ベンゾ) -1-インデ
 ニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 、エチレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4, 5-ベンゾ-1-インデ
 ニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 、ジメチルシリレン (2-メチル-7-トリメチルシリル-4, 5- (1-メチ
 ル-ベンゾ) -1-インデニル) (2, 7-ジ-ト-ブチル-9-フルオレニル
) ジルコニウムジクロリドなど。

また、上記したようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン
 またはハフニウムに置き換えた化合物を用いることもできる。

次に、一般式 (iii-2) で表される化合物について説明する。



式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジル
 コニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R⁵⁶ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭
 素原子数1ないし10のアシル基、炭素原子数6ないし10のアリール基、炭
 素原子数2ないし10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有
 基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、

ハロゲン原子および炭素原子数1ないし10のアルキル基としては、前記一般式 (i i i - 1) 中の $R^{s'}$ と同様の原子または基が挙げられ、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式 (i i i - 1) 中の $R^{s'}$ と同様の基が挙げられる。

炭素原子数6ないし10のアリール基としては、フェニル、 α -または β -ナフチルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアルケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基およびアルケニル基は、ハロゲンが置換していてもよい。

これらのうち $R^{s'}$ は、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピルの炭素原子数1ないし3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。

$R^{s'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基であり、具体的には、前記一般式 (i i i - 1) 中の $R^{s'}$ と同様の原子または基が挙げられる。

なお、上記のようなアルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。

これらのうち $R^{s'}$ は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチルの炭素原子数1ないし4の炭化水素基であることが好ましい。また、前記 $R^{s'}$ と $R^{s'}$ は、互いに同一でも異なってもよい。

$R^{s'}$ および $R^{s'}$ は、いずれか一方が炭素原子数1ないし5のアルキル基で

あり、他方は前記一般式 (i i i - 1) 中の $R^{s'}$ と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数2ないし10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

炭素原子数1ないし5のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられる。これらのうち $R^{s'}$ および $R^{s'}$ は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数1ないし3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。

X' および $X^{s'}$ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (i i i - 1) 中の X' および $X^{s'}$ と同様である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1ないし20の炭化水素基であることが好ましい。

Y' は、前記一般式 (I I I - 3) 中の Y' と同様である。

これらのうち Y' は、炭素原子数1ないし5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

以下に上記一般式 (i i i - 2) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

エチレン (2-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (2-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (2-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (3-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (3-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (3-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン (3-メチル-1-インデンイル) (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-1-インデンイル) (2, 7-ジ- $tert$ -ブチル-

から選ばれた基であり、 $R^{2'}$ は炭素原子数1ないし10のアラルキル、炭素原子数6ないし10のアリール基若しくは炭素原子数7ないし10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上の $R^{2'}$ と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

X^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有する1あるいは2個以上の二重結合を有しているもよい炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。

以下に上記一般式 (V) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)
 -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド)
 (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタン
 ジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)
 -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメ
 チル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド
 、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -メチレン
 チタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5
 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド
) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウム
 ジクロリド、(ペンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- η^5 -シクロペン
 タジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テト
 ラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジメチルなど。

上記したような一般式 (V) で表される遷移金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

(B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、従来公知のアルミノキサン (アルモキシサンともいう。) であってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水あるいは結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接、水や氷や水蒸気を用いる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なおこのアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサン溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

アルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブromid、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライド

などのジアルキルアルミニウムハイドライド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。

またアルミノキサンの調製の際に用いられる有機アルミニウム化合物として、式 $(i-C_4H_9)_2Al, (C_6H_5)_2$ 。(式中、 x, y, z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で示されるイソプロピルアルミニウムを用いることもできる。

上記の有機アルミニウム化合物は、2種以上組合せて用いることもできる。

アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分、および上記芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、脂肪族炭化水素のハロゲン化物（塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち、特に芳香族炭化水素が好ましい。

(B-2) 前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

(B-2) (以下「イオン化イオン性化合物」ということがある)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびボラン化合物、カルボラン化合物が挙げられる。

ルイス酸としてはマグネシウム含有ルイス酸、アルミニウム含有ルイス酸、ホウ素含有ルイス酸などが挙げられ、これらのうちホウ素含有ルイス酸が好ましい。

ホウ素原子を含有するルイス酸として具体的には、下記式 (VI) で表される化合物が例示できる。



(式中、 R', R'', R''' および R'''' は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、またはフッ素原子を示す。)

上記一般式 (VI) で表される化合物として具体的には、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ボロン、トリス 1, 3, 5-ジ (トリフルオロメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。これらのうちではトリス (ペンタフルオロフェニル) ボロンが特に好ましい。

イオン性化合物は、カチオン性化合物とアニオン性化合物とからなる塩である。アニオンは前記遷移金属化合物と反応することにより遷移金属化合物をカチオン化し、イオン対を形成することにより遷移金属カチオン種を安定化させる働きがある。そのようなアニオンとしては、有機ホウ素化合物アニオン、有機遷移金属アニオン、有機アルミニウム化合物アニオンなどがあり、比較的嵩高で遷移金属カチオン種を安定化させるものが好ましい。カチオンとしては、金属カチオン、有機金属カチオン、カルボニウムカチオン、トリビウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが挙げられる。さらに詳しくはトリフェニルカルベニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、N, N-ジメチルアンモニウムカチオン、フェロセニウムカチオンなどである。

これらのうち、アニオンとしてホウ素化合物を含有するイオン性化合物が好ましく、具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、

トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o, p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (m, m-ジメチルフェニル) ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (4-フルオロフェニル) ホウ素などのトリアルキル置換アンモニウム塩；

N, N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-2, 4, 6-ベンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのN, N-ジアルキルアニリニウム塩；

ジ (n-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのジアルキルアンモニウム塩；

トリフェニルホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (メチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (ジメチルフェニル) ホスフォニウムテトラ (フェニル) ホウ素などのトリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。

さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートも挙げることができる。

またホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物も例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-ブチル) アンモニウムであるがこれに限定されない。)

アニオンの塩、例えばビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブ

チル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-トリメチルシリル-1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム-1-ロモ-1-カルバドデカボレートなど。

ボラン化合物、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩としては、例えばデカボラン (14)、7, 8-ジカルバウンデカボラン (13)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ドデカハイドライド-8-メチル 7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド 8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド-4, 6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カルボラン化合物、カルボランの塩としては、例えば 4-カルバノナボラン (14)、1, 3-ジカルバノナボラン (13)、6, 9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ド

デカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような金属カルボランの塩、金属ボランアニオンなども例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ(n-ブチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

例えばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金属塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(s[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテ

ート(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(IV)など。

さらにまた、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物が挙げられる。

トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル) フェニル] ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル) フェニル] ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ジメチル-1-プロピルシリル) フェニル] ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス[(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ジメチル-1-プロピルシリル) フェニル] ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロビフェニレン) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロビフェニレン) ボレート、トリフェニルカルベニウムビス(オクタフルオロ-1, 1'-スビロ) ビポノール、N, N-ジメチルアニリニウムビス(オクタフルオロ-1, 1'-スビロ) ビポノールなど。

上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上混合して用いることができる。

(B-3) 有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(B-3)は、例えば下記一般式(VII)で示すことができる。



(式中、R[•]は炭素原子数1ないし12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子を示し、nは1ないし3である。)

上記式(VII)において、R[•]は炭素原子数1ないし12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、インブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソブレンアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

また有機アルミニウム化合物 (C) として、下記一般式 (VII) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^1 は上記と同様であり、 Y は $-OR^2$ 基、 $-OSiR^3$ 基、 $-OAlR^4$ 基、 $-NR^5$ 基、 $-SiR^6$ 基または $-N(R^7)AlR^8$ 基を示し、 n は1ないし2であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、 R^6 は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、 R^7 および R^8 はメチル基、エチル基などを示す。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) R^1 、 $Al(OR^2)$ 、 \dots で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど。

(ii) R^1 、 $Al(OSiR^3)$ 、 \dots で表される化合物、例えば

$(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_2)$ 、 $Al(OSi(CH_3)_2)(iso-C_4H_9)$ 、 $Al(OSi(CH_3)_2)(iso-C_4H_9)_2$ など。

(iii) R^1 、 $Al(OAlR^4)$ 、 \dots で表される化合物、例えば

$(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(iso-C_4H_9)_2)$ など。

(iv) R^1 、 $Al(NR^5)$ 、 \dots で表される化合物、例えば

$(CH_3)_2Al(N(C_2H_5)_2)$ 、 $(C_2H_5)_2Al(NH(CH_3))$ 、 $(CH_3)_2Al(NH(C_2H_5))$ 、 $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_2)_2]$ 、 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_2)_2]$ など。

(v) R^1 、 $Al(SiR^6)$ 、 \dots で表される化合物、例えば

$(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_2)$ など。

本発明では、これらのうちでも R^1 、 Al 、 R^2 、 $Al(OR^2)$ 、 \dots 、 R^1 、 $Al(OAlR^4)$ 、 \dots で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^1 がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物から形成され、例えば遷移金属化合物 (A) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である場合には、該化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) および/またはイオン化イオン性化合物 (B-2) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とから形成される。本発明で用

いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が粒子状担体に担持される固体状触媒、および粒子状担体、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10ないし300 μm 、好ましくは20ないし200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば SiO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 MgO などを例示することができる。これらの中で SiO_2 、および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na 、 CO_3 、 K 、 CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

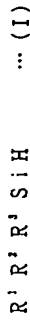
このような粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が50ないし1000 m^2/g 、好ましくは100ないし700 m^2/g であり、細孔容積が0.3ないし2.5 cm^3/g であることが望ましい。該粒子状担体は、必要に応じて100ないし1000 $^\circ\text{C}$ 、好ましくは150ないし700 $^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに粒子状担体としては、粒径が10ないし300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2ないし

14の α -オレフィンを主成分として生成される (共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

(C) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記一般式 (I) で表される。



式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基；フェニル、トリルなどの炭素原子数6ないし12のアリール基；エチルフェニル、エチルトリルなどの炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基；フェニルエチル、ベンジルなどの炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどの炭素原子数1ないし4のアルコキシ基；3,3,3-トリフルオロプロピルなどの炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基；ジメチルアミノ $\text{iO}(\text{SiR}^6)_2\text{O}$ 、-で示される1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖 (ただし、 R^6 はメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル、メトキシまたはエトキシを示し、nは0ないし9の整数を示す。) を示す。

これらのなかでは、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ジメチルアミノまたは R^6 、 $\text{SiO}(\text{SiR}^6)_2\text{O}$ 、-で示される基が好ましい。

前記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物として好ましくは、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、ペンタメチルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシランなどが挙げられる。

これらの有機ケイ素化合物は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

(D) ジアルキル亜鉛化合物

本発明で用いられるジアルキル亜鉛化合物は、下記一般式 (II) で表される

。



式中、 R^+ および R^+ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアシル基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、アイソシルなどが挙げられる。

これらのなかでは、炭素原子数1ないし12、好ましくは1ないし6のアシル基が好ましい。

前記一般式(I)で表されるジアルキル亜鉛化合物として好ましくは、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジn-デシル亜鉛などが挙げられ、特にジエチル亜鉛が好ましい。

これらのジアルキル亜鉛化合物(D)は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物(C)、ジアルキル亜鉛化合物(D)は、連鎖移動剤として水素と併用される。また、有機ケイ素化合物(C)を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

本発明では、遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、

(C) 有機ケイ素化合物または(D) ジアルキル亜鉛化合物、

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合する。

第1図に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

オレフィンを(共)重合する際には、上記遷移金属化合物(A)は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10,000モル、好ましくは10ない

し5,000モルとなるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

有機ケイ素化合物(C)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物(D)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

水素(E)は、重合に供されるオレフィンモノマー1モルに対して 10^{-1} ないし1モル、好ましくは 10^{-4} ないし 10^{-1} モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの(共)重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロロド、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。

。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせで用いてもよい。

オレフィンの(共)重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50ないし100℃、好ましくは0ないし90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0ないし300℃、好ましくは20ないし250℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0ないし120℃、好ましくは20ないし100℃の範囲であることが望ましい。また、高压法を実施する際には、重合温度は通常50ないし100℃、好ましくは100ないし500℃の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし100kg/cm²、好ましくは常圧ないし50kg/cm²の条件下であり、高压法の場合には、通常100ないし1000kg/cm²、好ましくは500ないし5000kg/cm²の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテン、1-オクタテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素原子数2ないし20の鎖状または分岐状の α -オレフィンが挙げられる。

さらに、シクロペンテン、シクロヘブテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノール1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂肪環または芳香環を有するオレフィンも挙げられる。

またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、

ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、7-メチル-1,5-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカエトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカエトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物(C)またはジアルキル亜鉛化合物(D)と、水素(E)とを併用しているもので、高い重合活性で分子量の低いオレフィン(共)重合体が得られる。また、重合系内の水蒸気度を低くすることができるので官能基に対する急激な水素化などが起かない。

また有機ケイ素化合物(C)を用いた場合には、末端にシリル基(R¹R²R³Si-,但し、R¹,R²,R³およびR³は上記一般式(I)中のR¹,R²およびR³と同義である。)を有するシリル末端オレフィン重合体が得られる。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマープレンドの相溶化剤、塗料の塗着性改良剤、ポリオレフィンの塗着性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス(MI)が、通常0.1ないし100g/10分、好ましくは0.5ないし500g/10分の範囲にあり、密度は、通常0.840ないし0.970g/cm³、好ましくは0.850ないし0.930g/cm³の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常50~99モル%、好ましくは60~90モル%、より好ましくは65~85モル%の割合で含有している。

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アイソタクティックインデンックスが、好ましくは95以上である。

なお、アイソタクティックインデンックスは、¹³C-NMRにより測定する。

さらに遷移金属化合物 (A) としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有する。

次に、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A-i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)と、

(B) (B-1) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2) 前記化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3) 有機アルミニウム化合物

から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下、

(C) 上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 上記一般式 (II) で表されるジアルキル重鉛化合物の共存下、

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合している。

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

本発明で用いられる (A-i) は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)である。

遷移金属化合物 (A-i) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-1) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-i) としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位

子を含む、周期表第4族から選ばれた遷移金属の化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-i)が好ましく、上記一般式 (IV) で表される化合物(但し、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-1)がより好ましい。

遷移金属化合物 (A-i) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-2) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-1) として具体的には、インデニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物 (A-3) が挙げられる。

遷移金属化合物 (A-1) としては、上記一般式 (i)、(ii) または (iv) で表される遷移金属化合物が好ましい。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) としては、上記有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

上記遷移金属化合物 (A-i) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) としては、上記遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

有機アルミニウム化合物 (B-3) としては、上記有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合せて用いることができる。

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A-i) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2)、および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれた少なくとも1種の化合物 (B) とから形成されるが、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A-i)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機

アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒、および微粒子状担体、遷移金属化合物 (A-i)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体としては、上述した微粒子状担体と同様のものが挙げられる。

有機ケイ素化合物 (C) としては、前記有機ケイ素化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) としては、前記ジアルキル亜鉛化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物 (C)、ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、連鎖移動剤として用いられる。また、有機ケイ素化合物 (C) を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

本発明では、(A-i) 遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、(C) 有機ケイ素化合物およびまたは (D) ジアルキル亜鉛化合物の共存下、かつ

(E) 水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合する。

図2に本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

本発明で用いられるオレフィンとしては、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる鎖状または分枝状オレフィン、および脂肪環または芳香環を有するオレフィンと同様のものが挙げられる。

また前記オレフィンとともに、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられるポリエン類と同様のポリエン類を共重合させることもできる。

オレフィンを (共) 重合する際には、上記遷移金属化合物 (A-i) は、重合

容積1リットル当り、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10,000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

イオン化イオン性化合物 (B-2) は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

有機アルミニウム化合物 (B-3) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

また有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) 中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物 (B-2) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、イオン化イオン性化合物 (B-2) 中のボロン1モルに対して、通常、0ないし100モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

有機ケイ素化合物 (C) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし1000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし1000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの (共) 重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものを重合媒体として用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせて用いてもよい。

オレフィンの (共) 重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 -50 ないし 100°C 、好ましくは 0 ないし 90°C の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 0 ないし 250°C 、好ましくは 20 ないし 200°C の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常 0 ないし 120°C 、好ましくは 20 ないし 100°C の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は、通常 50 ないし 100°C 、好ましくは 100 ないし 500°C の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし 100 k g/cm^2 、好ましくは常圧ないし 50 k g/cm^2 の条件下であり、高圧法の場合は、重合圧力は、通常、 100 ないし 1000 k g/cm^2 、好ましくは 500 ないし 5000 k g/cm^2 の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、有機ケイ素化合物 (C) もしくはジアルキル亜鉛化合物 (D) の量を調整するか、または重合温度もしくは重合圧力を変化させることによって調節することができる。

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物 (C) またはジアルキル亜鉛化合物 (D) を用いているので、高い重合活性でオレフィン (共) 重合体を得られる。また、重合系内に水素が存在しないので官能基に対する急激な水素化などが起かない。

また有機ケイ素化合物 (C) を用いた場合には、得られたオレフィン重合体は、末端にシリル基 ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-$ 、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は上記一般式 (I) 中の R^1 、 R^2 および R^3 と同義である。) を有する。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマープレンドの相溶化剤、塗料の塗装性改良剤、ポリオレフィンの塗装性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス (MI) が、通常 0.1 ないし 1000 g/10分 、好ましくは 0.5 ないし 500 g/10分 の範囲にあり、密度は、通常 0.840 ないし 0.970 g/

cm^3 、好ましくは 0.850 ないし 0.930 g/cm^3 の範囲にある。このオレフィン重合体が２種以上のオレフィンの共重合体である場合には、数２種以上のオレフィンのうちの１種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常 $50\sim99$ モル%、好ましくは $60\sim90$ モル%、より好ましくは $65\sim85$ モル%の割合で含有している。

また、上記のような製造方法により炭素原子数３以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アインタクティックインデックスが、好ましくは 95 以上である。

さらに遷移金属化合物 (A-i) としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。

発明の効果

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体を得られる。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性でオレフィン重合体を得られる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 1.0 リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でデカン 400 ml を仕込み、オイルバスを用いて液の温度を 80°C にした。次いで、該反応装置にトリイソブチルアルミニウム 0.4 ミリモル、ジエチル亜鉛 0.05 ミリモルを仕込み、さらにトルエン中でメチルアルモキサン (東ソーアクリゾ社製 10 重量%トルエン溶液) 0.5 ミリモルとジメチルシリレン (2 -メチル- $4,5$ -ペンゼン- 1 -インデン) ($2,7$ -ジ- t -ブチル- 9 -フルオロニル) ジルコニウムジクロリド (以下「化合物 A」と記載する) 0.0005 ミリモルとをモル比 1000 で予め 10 分攪拌接触させた触媒を系内に添加した。エチレン 100 N-リットル/hr および水素 1 N-リ

ットル/h rを連続的に供給しながら80℃で、30分間重合した。重合終了後、インブチアルコール5mlを加え重合を停止した。反応液をメタノール2リットルの中に移しポリマーを析出させた。析出ポリマーを、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MI（メルトインデックス）が0.45g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は11.8gであり、重合活性は47.2kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 2

水素の供給量を2N-リットル/hrとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが3.6g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は7.8gであり、重合活性は31.2kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 3

ジエチル亜鉛を添加量を0.5ミリモルとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが96g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は4.5gであり、重合活性は18kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 4

反応装置に1-オクテンを10ml仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.48g/10分であり、密度が0.882g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は8.2gであり、重合活性は32.8kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 1

反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.65g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は0.8gであり、重合活性は3.2kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 2

反応装置にジエチル亜鉛を添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例4と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、密度が0.885g/cm³であり、MIが1.20g/10分であるエチレン・1-オクテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は0.5gであり、重合活性は2kg/ミリモルZr・hrであった。

以上の結果を表1に示す。

表 1 ジエチル亜鉛 (Et₂Zn) の効果

	溶媒 (m ³)	1-オクタレン (m ³)	エチレン (N-l/hr)	水素 (N-l/hr)	(Et ₂ Zn/Zr (Et比))	(重合結果)	収量 (g)	重合活性 (kg/10min Zr-hr)	密度 (g/cm ³)
実施例 1	400	0	100	1	100	11.8	47.2	0.45	-
実施例 2	400	0	100	2	100	7.8	31.2	3.6	-
実施例 3	400	0	100	1	1000	4.5	18	96	-
実施例 4	400	10	100	1	100	8.2	32.8	1.48	0.882
比較例 1	400	0	100	5	-	0.8	3.2	0.65	-
比較例 2	400	10	100	5	-	0.5	2	1.2	0.885

化合物 A : ジエチルシラン(2-ジメチル-4,5-ヘプタ-1-ン) (2.7-ジ-1-7-ジメチル-9-7メチル-2-メチル) (Et比)
化合物 A : 0.0005 ml, 助触媒 : 0.4 ml
重合温度 : 80℃, 重合時間 : 30 分

実施例 5

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを0.05ミリモル用いたこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.25g/10分であるシリル末端エチレン重合体が得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は14.1gであり、重合活性は56.4kg/ミリモルZr・hrで

あった。

実施例 6

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを0.5ミリモル添加したこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが78g/10分であるシリル末端エチレン重合体が得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は10.5gであり、重合活性は42kg/ミリモルZr・hrであった。

実施例 7

ジエチル亜鉛に代えてトリエチルシランを0.05ミリモル用い、反応装置に1-オクタテン10mlを仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクタテンとを共重合した。その結果、密度が0.885g/cm³であり、MIが1.52であるシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体の収量は11.3gであり、重合活性は45.2kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 3

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例5と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.28g/10分であるエチレン重合体が得られた。またエチレン重合体の収量は1.2gであり、重合活性は4.8kg/ミリモルZr・hrであった。

比較例 4

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5N-リットル/hrとしたこと以外は実施例7と同様な方法でエチレンと1-オクタテンとを共重合した。その結果、密度が0.887g/cm³、MIが1.05g/10分であるエチレン・1-オクタテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクタテン共重合体の収量は0.9gであり、重合活性は3.6kg/ミリモルZr・hrであった。

以上の結果を表2に示す。

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例 9 と同様な方法でエチレンと 1-オクタテンとを共重合した。その結果、MI が $2.09 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.870 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクタテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 11.8 g であり、重合活性は $566 \text{ kg}/\text{ミリモル Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

実施例 10

実施例 8 で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン 890 ml および 1-オクタテン 110 ml を装入し、系内の温度を 130°C に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル およびトリエチルシラン 0.1 ミリモル 、実施例 1 と同様にメチルアルモキシサン 0.6 ミリモル に接触させたジメチルシリレンビス (4,5-ペンゾ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリド (以下「化合物 C」と記載する。) を Zr 金属当り 0.002 ミリモル を鹽素で圧入した。次いで水素 200 ml を一括添加し、エチレンで全圧を $11 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、-G に保ち、 130°C で 30 分間重合を行った。その結果、MI が $85 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.879 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体を得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 140 g であり、重合活性は $140 \text{ kg}/\text{ミリモル Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

比較例 7

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例 10 と同様な方法でエチレンと 1-オクタテンとを共重合した。その結果、MI が $18 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.877 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクタテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 89 g であり、重合活性は $89 \text{ kg}/\text{ミリモル Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

実施例 11

実施例 8 で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン 700 ml および 1-オクタテン 300 ml を装入し、系内の温度を 150°C に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル およびトリエチルシラン 0.1 ミリモル 、実施例 1 と同様にメチルアルモキシサン 0.6 ミリモル に接触させたジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

(以下「化合物 D」と記載する。) を Zr 金属当り 0.002 ミリモル を鹽素で圧入した。次いで水素 500 ml を一括添加し、エチレンで全圧を $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、-G に保ち、 150°C で 60 分間重合を行った。その結果、MI が $18 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.908 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体を得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 27 g であり、重合活性は $13.5 \text{ kg}/\text{ミリモル Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

比較例 8

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例 11 と同様な方法でエチレンと 1-オクタテンとを共重合した。その結果、MI が $1.4 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.906 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン・1-オクタテン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクタテン共重合体の収量は 7.5 g であり、重合活性は $3.75 \text{ kg}/\text{ミリモル Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

以上の結果を表 3 に示す。

实施例 12

(重合条件)		融媒	助融媒	溶媒へキサン	1-オクタン	エチレン圧	水素	(N-ℓ/h)	(ℓ/h)	(℃)	重合温度	重合時間	(重合結果)			収量	重合活性	M I	密度
		(%ℓ/h)	(%ℓ/h)	(%ℓ/h)	(ml)	(ml)	(kg/cm ² G)	(N-ℓ/h)	(ℓ/h)	(℃)	(分)		(g)	(g/10min)	(g/cm ³)				
実施例 8	比較例 8	化合物 A	化合物 A	0.001	MAO	0.3	200	15	200	100	120	60	114.5	87	87	1.8	0.875	0.874	0.870
実施例 9	比較例 9	化合物 B	化合物 B	0.00025	B	0.01	800	15	200	50	400	5	18	87	864	35	0.874	0.870	0.879
実施例 10	比較例 10	化合物 C	化合物 C	0.002	MAO	0.6	890	11	200	50	50	30	140	89	140	85	0.879	0.879	0.877
実施例 11	比較例 11	化合物 D	化合物 D	0.002	MAO	0.6	700	30	300	300	300	60	27	89	89	13.5	0.908	0.908	0.906

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.50リットル反応装置を盛薬で充分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン0.75ミリモルを加えた後、トリイソブチルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド0.00625ミリモルとをモル比200で混合した懸濁液を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベ

ニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート 0.00125 ミリモ
ル添加し、 50°C で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.62
 dl/g であるシリル末端プロピレン重合体 0.92g が得られた。立体規則性
： 98.8% (^1H CNMR測定による mmmm ペンタド分率)、 ^1H NMR測
定 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C) : δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m,
Ph), 4.52 (m, SiH), 1.64 (m, メチレン基), 1.18 (m,
メチレン基), 0.86 (m, メチル基), 0.71 (メチレン基), 0.40
(MeSi)。

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛
性 (FM) は 16050 (kg/cm^2)

実施例14

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の 0.50 リットル反応装置を窒素で
充分に置換し、室温でトルエン 250ml を仕込み、プロピレンを 100ml/hr
で供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を 50°C にした。ついで該反
応装置に、メチルフェニルシラン 0.75 ミリモルを加えた後、トリイソブチル
アルミニウム 0.125 ミリモルとジメチルシリレンービス（ 2 -メチル- 4 -
フェニル- 1 -インデンニル）ジルコニウムジクロロド 0.000625 ミリモル
とをモル比 200 で混合した触媒を系内に添加した。続いてトリフェニルカルベ
ニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレートを 0.00125 ミリモ
ル添加し、 50°C で 5 分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が 0.21
 dl/g であるシリル末端プロピレン重合体 1.27g が得られた。

立体規則性： 98.8% (^1H CNMR測定による mmmm ペンタド分率)、 1
HNMR測定 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 120°C) : δ 値 7.52 (m, Ph), $7.$
 35 (m, Ph), 4.22 (m, SiH), 1.62 (m, メチレン基), 1
, 28 (m, メチレン基), 0.88 (m, メチル基)。

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛
性 (FM) は 16140 (kg/cm^2) であった。

【図面の簡単な説明】

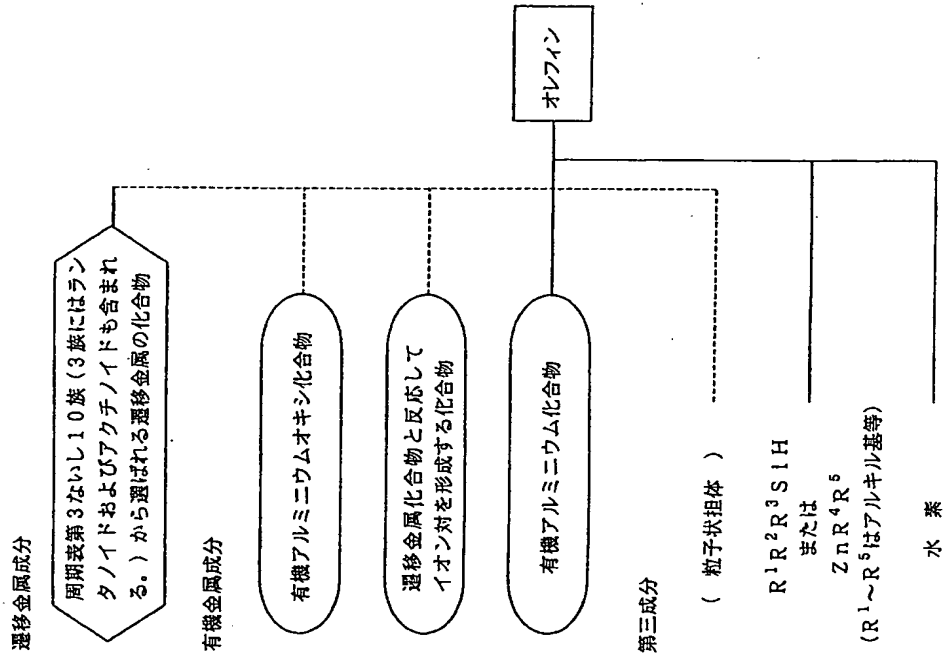
図1は、本発明の一例の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオ

レフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

図2は、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオ
レフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

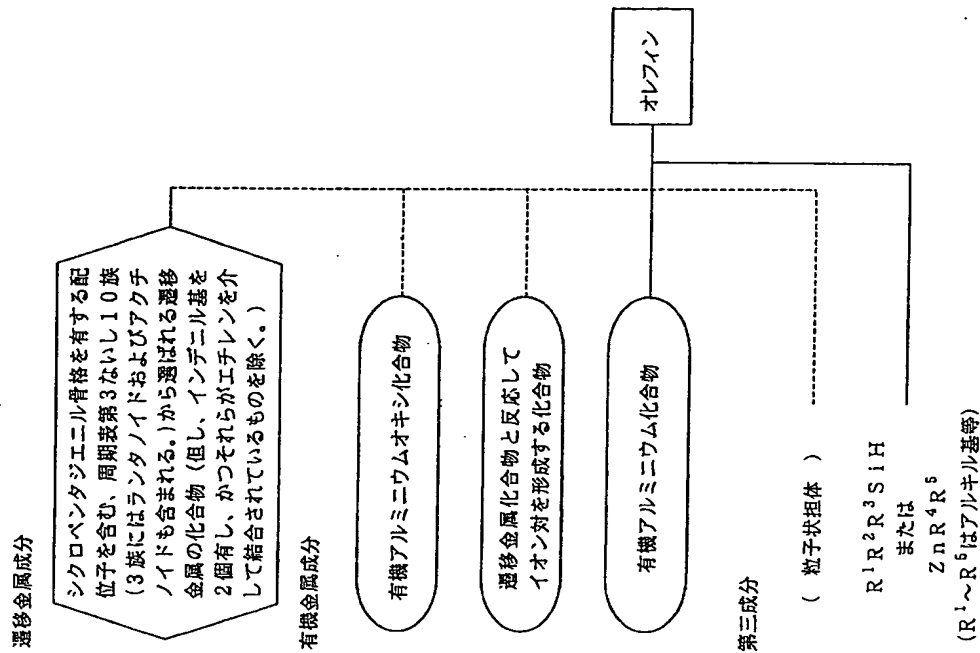
【図1】

第 1 図



【図2】

第 2 図



(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本特許出願 (日本特許実用新案登録出願) の国際公開の効力は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本報ととは関係ありません。

【公報種別】 特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】 第3部門第3区分
【発行日】 平成17年12月22日 (2005.12.22)

【国際公開番号】 W02000/043426
【出願番号】 特願2000-594841 (P2000-594841)
【国際特許分類第7版】

C 08 F 4/645

C 08 F 2/38

C 08 F 10/00

[F I]

C 08 F 4/645

C 08 F 2/38

C 08 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】 平成17年4月26日 (2005.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル亜鉛化合物

$$R^1 R^2 R^3 SiH_3 \dots (I)$$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)

$$ZnR^4 R^5 \dots (II)$$

(式中、 R^4 および R^5 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項2】

上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3な

いし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換して20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Si-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-P(R^{11})_2-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-BR^{11}$ または $-A1R^{11}$ (ただし、 R^{11} は互いに同一でも異なっているイオウ、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子)を有する。

【請求項10】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクトティックインデンデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴とする請求の範囲第7ないし9項のいずれかに記載のオレフィン重合体の製造方法。

【請求項11】

末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アイソタクトティックインデンデックスが95以上であることを特徴とするシリル末端オレフィン重合体。【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、オレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体に関し、さらに詳しくは、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法、末端にシリル基を有するオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端オレフィン重合体に関する。

【0002】

【背景技術】

従来エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造する方法として、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含む固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒の存在下に、オレフィンを重合させる方法が知られている。また、シリコセンなどの遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物 (アルミノキサン) とからなるメタロセン系触媒の存在下にオレフィンを重合させる方法が知られており、メタロセン系触媒を用いると高活性で分子量の高いオレフィン重合体が得られ、得られたオレフィン重合体は分子量分布および組成分布が狭いことが知られている。

【0003】

ところでオレフィン重合体の製造に際しては、水素を用いて分子量を調節することが一般的であるが、例えば前記メタロセン系触媒のような高分子量のポリマーを生成し得る触媒を用いて分子量の低いポリマーを製造しようとする場合には、大量の水素を使用することとなる。この場合には重合系内の水素濃度が高いため、重合活性の大幅な低下または所望しない官能基に対する急速な水素化などがおこり、好適な結果が得られない。このためメタロセン系触媒のような高分子量のポリマーを生成し得る触媒を用い低分子量のオレフィン重合体を製造する際に、重合活性をあまり低下させることのない連鎖移動剤の出現が望まれている。

【0004】

連鎖移動剤としては、特開平4-227604号公報にはチタン系触媒の存在下にエチレン共重合体を製造するに際してジアルキル亜鉛化合物を用いることが記載され、特開平9-95514号公報にはメタロセン系触媒の存在下にエチレン (共) 重合体を製造するに際してシラン化合物を用いることが記載されている。このうちシラン化合物を用いる方

法では、使用するメタロセン化合物が (置換) シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物に限定され、また水素と併用するとどのような効果を奏するのか全く記載されていない。

【0005】

本発明者は、このような従来技術に鑑みて検討した結果、遷移金属触媒の存在下にオレフィンを (共) 重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物と、水素とを併用すると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができていることを見出した。また、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む特定の遷移金属触媒の存在下にオレフィンを (共) 重合するに際して、有機ケイ素化合物またはジアルキル亜鉛化合物を用いると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体または末端にシリル基を有するオレフィン重合体を製造することができていることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】

本発明は、高い重合活性でオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法、高い重合活性で末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られるオレフィン重合体の製造方法およびシリル末端オレフィン重合体を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の開示】

本発明に係るオレフィンの重合方法は、

(A) 周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)

(B) から選ばれ、遷移金属の化合物と、

(B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれ、少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル亜鉛化合物

$R^1 R^2 R^3 SiH_3 \dots (I)$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なっているイオウ、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリーラルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)

$ZnR^1 R^2 \dots (II)$

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同一でも異なっているイオウ、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

および

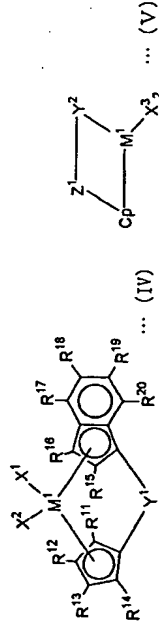
(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

【0008】

本発明では、上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれ、遷移金属の化合物 (A-1) であることが好ましく、上記化合物 (A) が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれ、遷移金属の化合物 (A-2) であることがより好ましく、上記化合物 (A) が下記一般式 (IV) または (V) で表される化合物 (A-3) であることがさらに好ましい。

【0009】

【化3】



[0010]

(式 (IV) 中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっている炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、R¹¹ないしR²⁰のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基またはハロゲン原子が置換しているもよく、X¹およびX²は互いに同一でも異なっている炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示し、Y¹は炭素原子数1ないし20の2価の炭化水素基、炭素原子数1ないし20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O⁻、-CO⁻、-S⁻、-SO⁻、-SO₂⁻、-Ge⁻、-Sn⁻、-NR²¹、-P(R²²)₂、-P(O)(R²³)₂、-BR²¹、または-A1R²¹、(ただし、R²¹は互いに同一でも異なっている炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)を示す。

[0011]

(式 (V) 中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、CpはM'にπ結合しているシクロペンタジエニル基またはその誘導体を示し、Z¹は炭素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、Y¹は炭素原子、リン原子、酸素原子およびイオウ原子から選ばれる原子を含む配位子を示し、X¹は互いに同一でも異なっている炭素原子、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有している炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

[0012]

本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、前記化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物 (C) および水素 (E) の共存下に炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物 (C) の残基であり、アインタクトイックインデックスが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

[0013]

また本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族 (3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。) から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

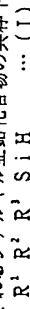
(B-2)前記化合物 (A-1) と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

(C) 下記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物または (D) 下記一般式 (II) で表されるジアルキル重始化合物の共存下、



(式中、R¹、R²およびR³は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1ないし4のアルキル基、炭素原子数6ないし12のアリール基、炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基、炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、フェニル基、炭素原子数3ないし6のフッ化アルキル基、炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基または1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖を示す。)



(式中、R⁴およびR⁵は、互いに同一でも異なっているもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示す。)

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴としている。

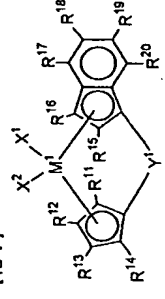
[0014]

本発明では、上記化合物 (A-1) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれる遷移金属の化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-i) であることが好ましく、

上記化合物 (A-1) が下記一般式 (IV) で表される化合物 (但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。) (A-ii) であることがより好ましい。

[0015]

【化4】



... (IV)

[0016]

(式中、M'は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっている炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、R¹¹ないしR²⁰のうち隣接する2個の基は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子が置換しているもよく、X¹およびX²は互いに同一でも異なっている炭素原子、水素原子、ハロゲン原子、20個以下の炭素原子を含有し1もしくは2以上の二重結合を有している炭化水素基、20個以下のケイ素原子を含有するシリル基またはゲルマニウム原子を含有するゲルミル基を示す。)

原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である。)を示す。

[0017]

さらに本発明の他の態様に係るオレフィンの重合方法は、上記遷移金属化合物(A-I)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、前記化合物(A-I)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、上記有機ケイ素化合物(C)の共存下かつ水素(E)の不在下に、炭素原子数3以上のオレフィンを重合または共重合することにより、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックイオンデックが95以上であるシリル末端オレフィン重合体を製造することを特徴としている。

[0018]

本発明に係るシリル末端オレフィン重合体は、末端が上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物(C)の残基であり、アイソタクティックイオンデックが95以上であることを特徴としている。

[0019]

このようなシリル末端オレフィン重合体は、例えば上記のようなオレフィン重合体の製造方法により製造することができる。

[0020]

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明に係るオレフィン重合体の製造方法およびオレフィン重合体について具体的に説明する。

[0021]

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも含した意味で用いられることがある。

[0022]

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A) 周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)

から選ばれる遷移金属の化合物と、

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C) 下記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)下記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物、

および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合している。

[0023]

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)は、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属の化合物である。

[0024]

周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれる遷移金属として具体的には、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニ

ウムなどが挙げられ、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウムなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

[0025]

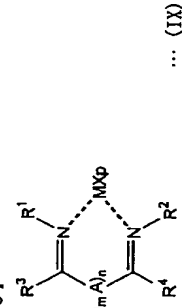
このような遷移金属化合物(A)としては、従来オレフィンの重合に触媒として用いられる遷移金属化合物が挙げられ、これらの遷移金属化合物には $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、またはこれらから誘導される化合物これらを含む複合物などのチタン化合物、メタセレン化合物、遷移金属イミド化合物、遷移金属アミド化合物、遷移金属ジフェノキシ化合物、サリチルアリジミン配位子を有する遷移金属化合物、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415に提案された遷移金属化合物などが含まれる。

[0026]

遷移金属化合物(A)として、例えば配位子のN、O、S原子で金属と結合した遷移金属化合物が挙げられ、この場合の結合とは、共有結合、配位結合を示し、共有結合と配位子結合とが混在しているもよい。上記共有結合と配位結合との混在とは、例えば、イミンのNとアミド、イミンのNと酸基アニオン、イミンのNとアミド、酸基原子とアミドなどを示す。このような遷移金属化合物としてh具体的には、例えば下記一般式(IX)または(X)で表される化合物がある。

[0027]

(化5)



[0028]

式中、Mは周期表第3～10族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましく、特に、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムであることが好ましい。

[0029]

$R^1 \sim R^4$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基(但し、 R^1 および R^2 はNに対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有する炭化水素を除く。)、ハロゲン化炭化水素基(但し、 R^1 および R^2 はNに対して、オルト位が水素であるフェニル骨格を有するハロゲン化炭化水素を除く。)、有機シリル基、アロコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

[0030]

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基(但し、 R^1 および R^2 は、Nに対してオルト位が水素であるアリール基を除く。); これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアロコキシ基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アロコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホニル基、ニトリル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1～5個

20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイソシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

[0043]

炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。炭素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0044]

イオウ含有基としては、前記炭素含有基の炭素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、フェニルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

[0045]

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

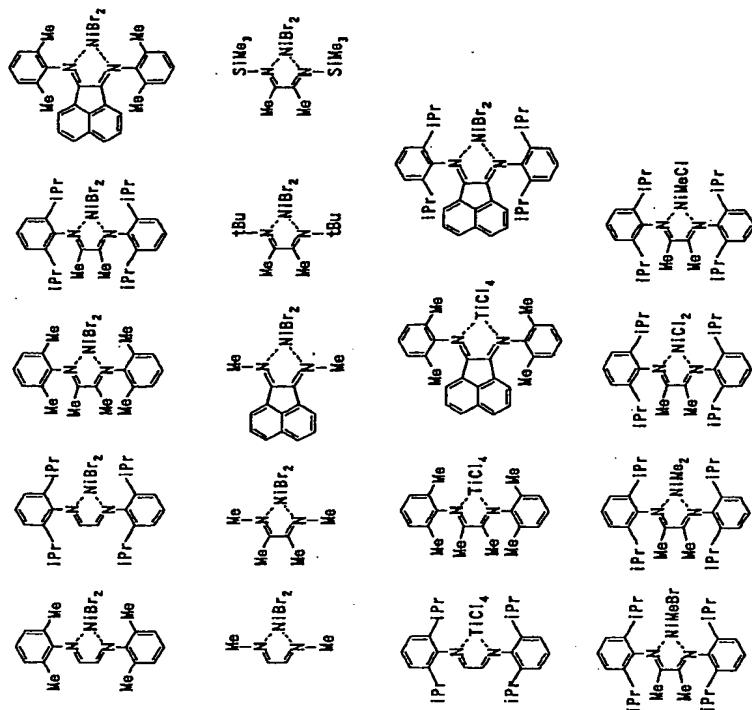
[0046]

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成しているもよい。以下に、上記一般式(DX)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0047]

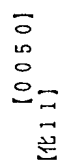
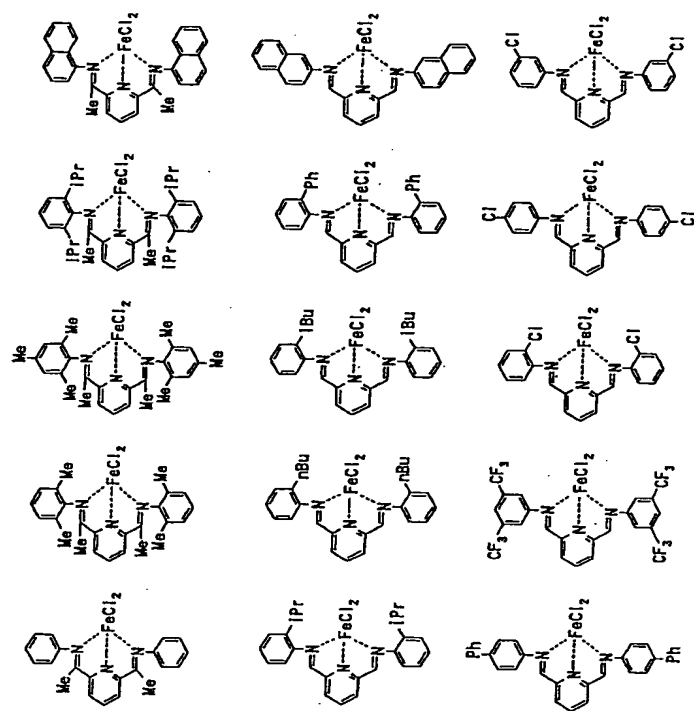
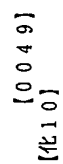
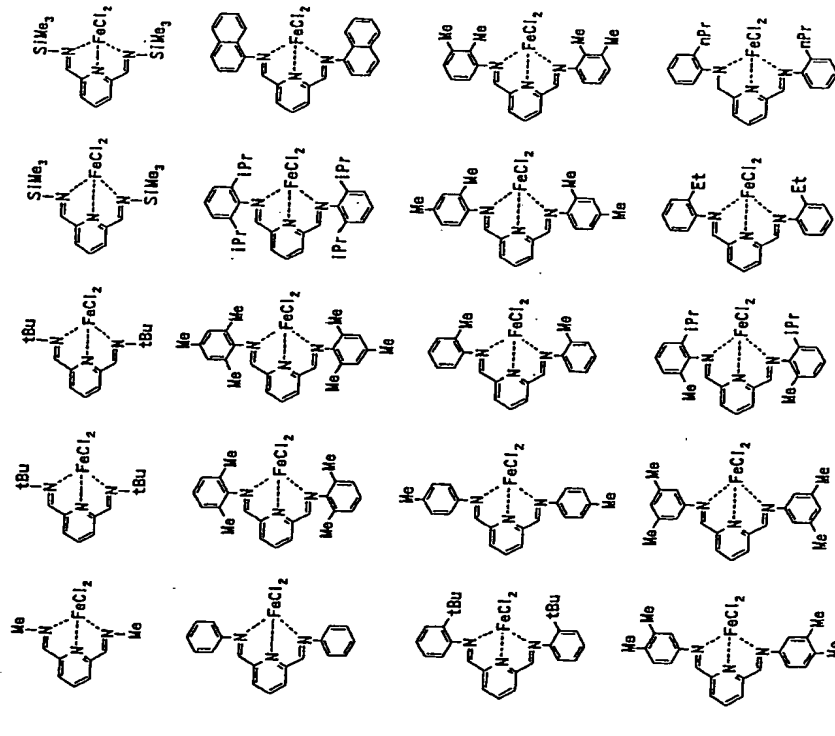
[化8]

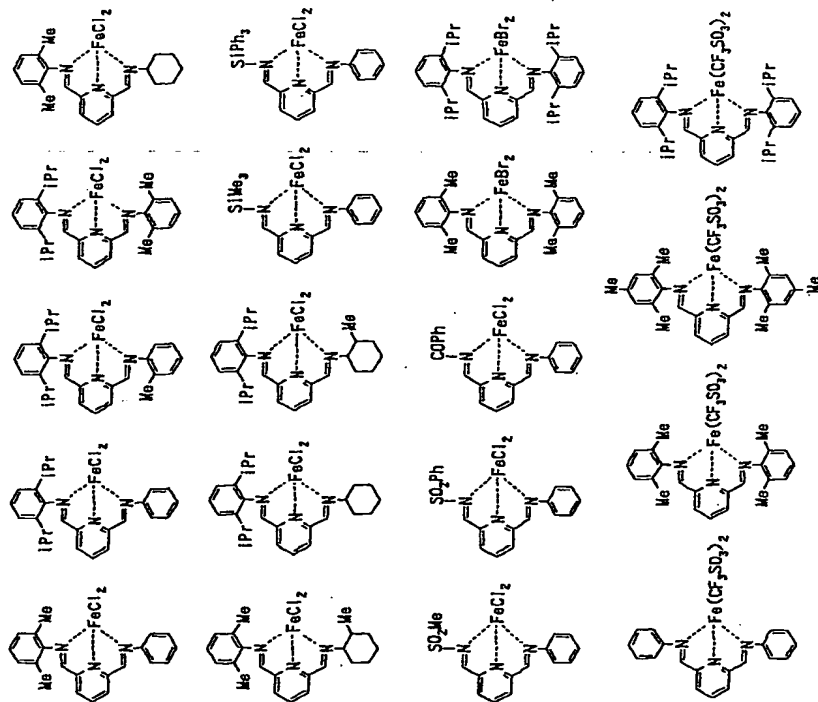
(13)



[0048]

[化9]

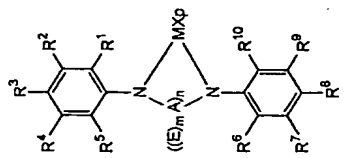




【0051】
なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示し、P hはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、鉄をコバルト、ルテチウム、ロジウムに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0052】
次に一般式 (X) で表される遷移金属化合物について説明する。

【0053】
【化12】



... (X)

【0054】

式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリール基、エステル基、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトリル基を示す。ただし、R¹～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であり、かつR¹～R¹⁰のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。

【0055】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアリール基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリール基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトリル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ピニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケン基；ペンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0056】

ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0057】

アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。アリールオキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0058】

エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基

ンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリール基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

[0069]

炭素原子数が1～20のハロゲン化炭素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。炭素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

[0070]

イオウ含有基としては、前記炭素含有基の炭素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルメチルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

[0071]

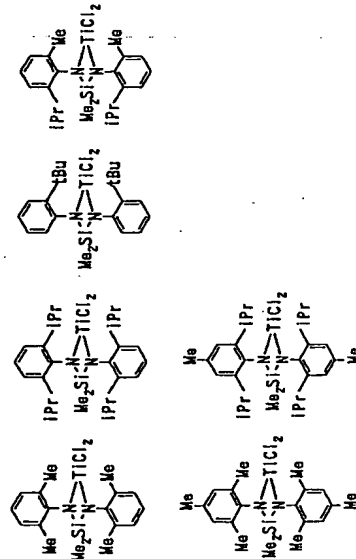
ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルジフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフルオエニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

[0072]

これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0073]

[化15]

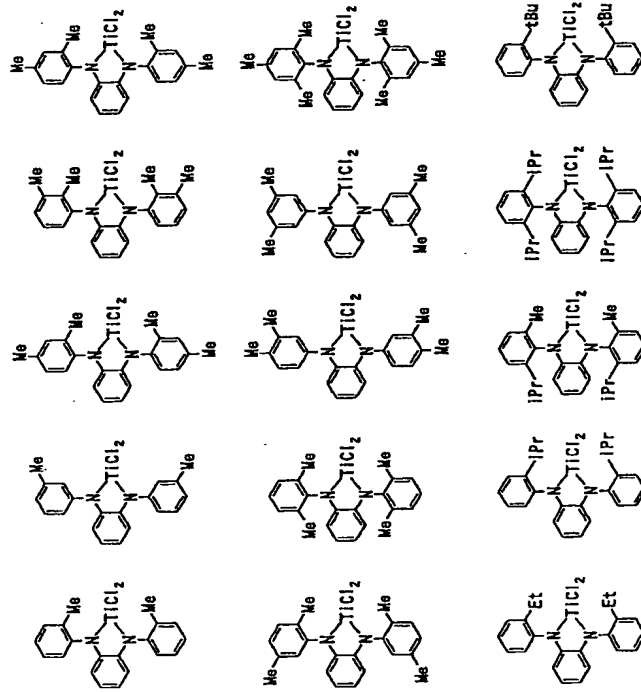


(21)

JP WO2000/043426 AS 2005.12.22

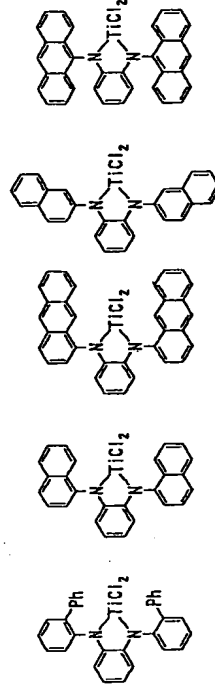
[0074]

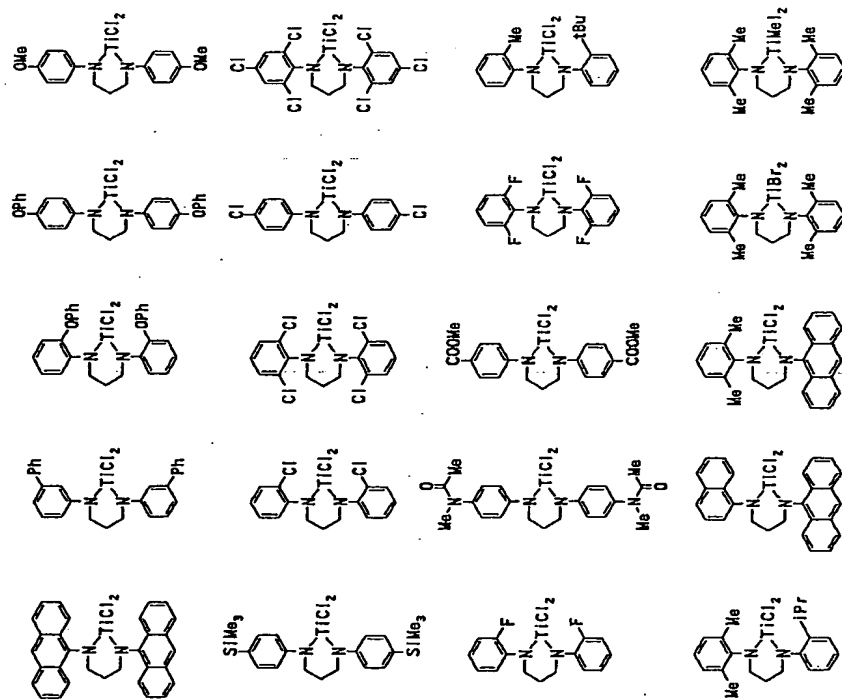
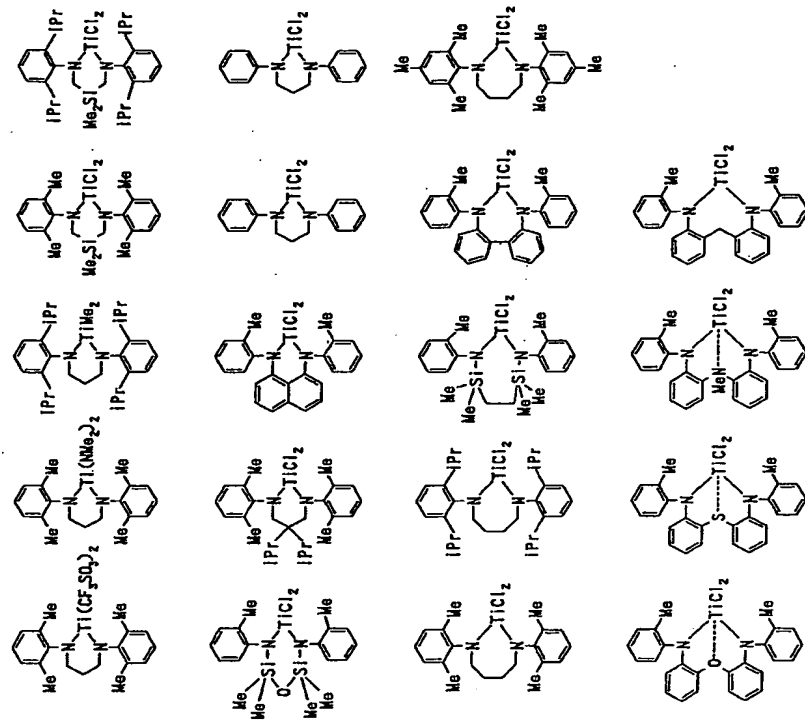
[化16]

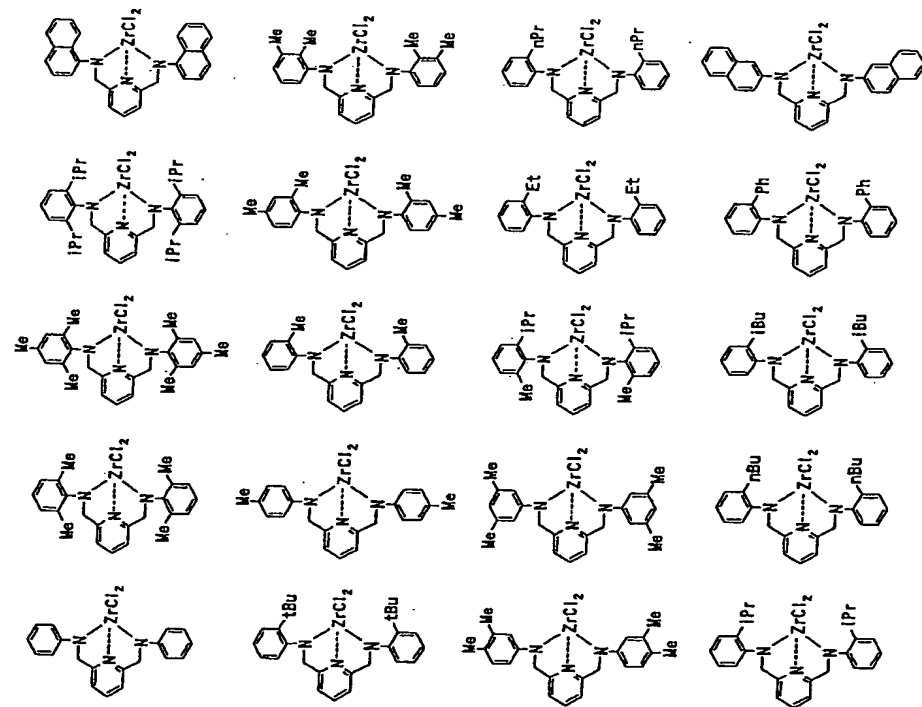
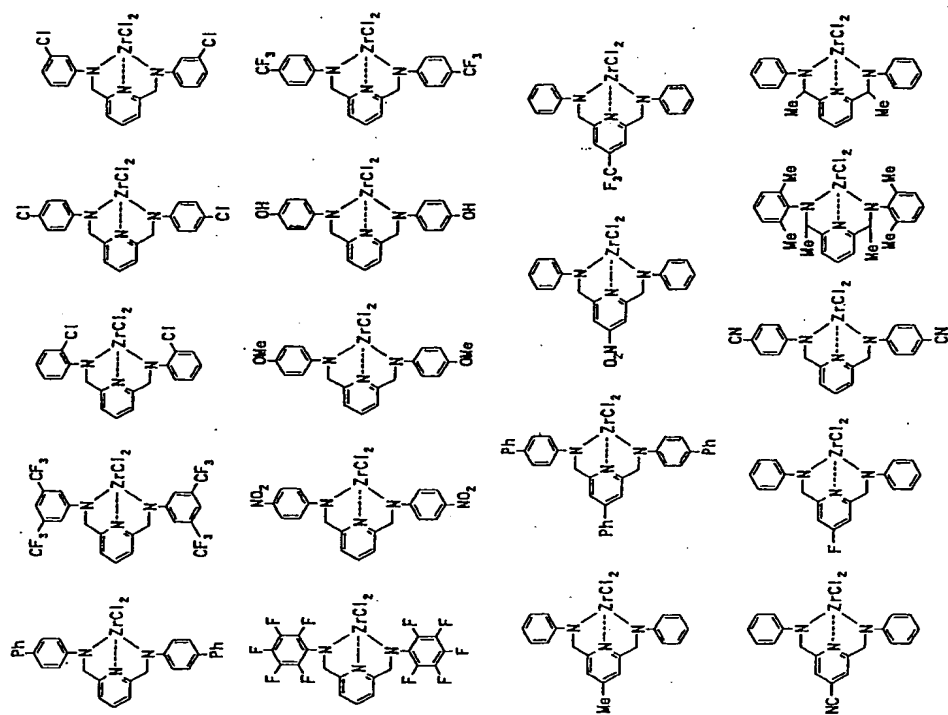


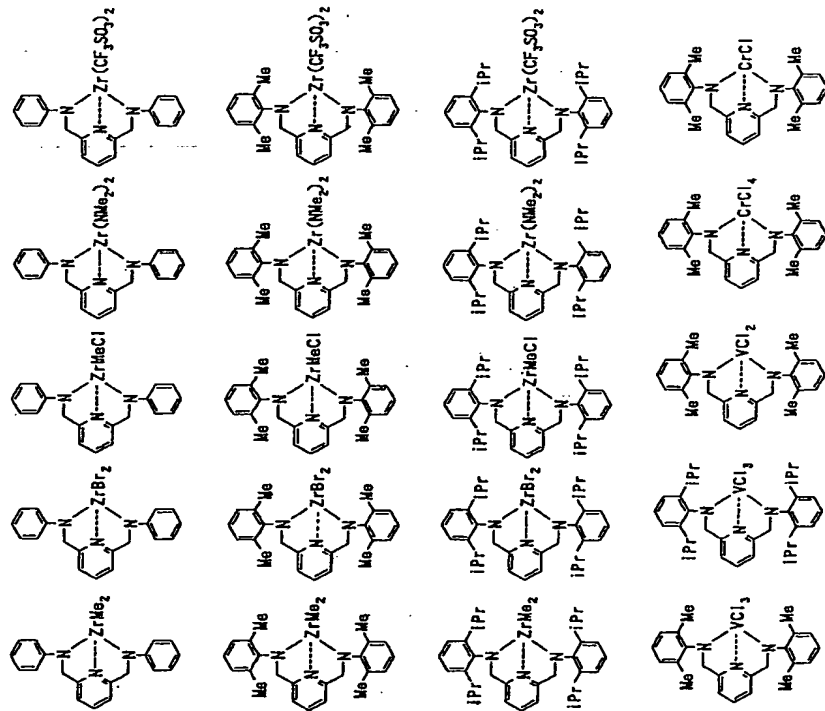
[0075]

[化17]



[0078]
[化20][0079]
[化21]

[0080]
[化22][0081]
[化23]



【0127】

以下に、前記一般式(III-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を示す。

ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデンニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデンニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデンニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロベンゾノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロベンゾノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロベンゾエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロベンゾエニル)トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0128】

なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。

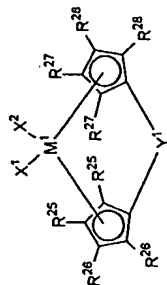
【0129】

また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置き換えた化合物も挙げられる。

2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、例えば下記一般式(III-3)で表される化合物が挙げられる。

【0130】

【化26】



… (III-3)

【0131】

式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、窒素含有基、リン含有基、前記一般式(III-1)中の1と同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などを示す。

【0132】

酸素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0133】

リン含有基としてはジメチルフルオスファイノ、ジフェニルフルオスファイノなどのフルオスフィン基などが挙げられる。

また R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

【0134】

なお、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれ例えば R^{25} と R^{25} などは、同一の基でもよくまた異なる基でもよい。 R^{25} ないし R^{28} で示される基のうち同一の符号を付したものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0135】

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が連結してそれらの基が結合する炭素原子とともに形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0136】

ハロゲン原子としては、前記1と同様のものが挙げられる。これらのうち炭素原子数1ないし20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数1ないし4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0137】

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-1)中の1と同様の炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0138】

ドナロフアチル、インダニル、ピフェニルなど挙げられる。これらのうちフェニル、ナ
フチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

[0151]

これらのアリール基は、フッ素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；
メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、
ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペ
ニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロ
ピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェ
ニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 α -または β -ナフチル、メチ
ルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ビレニル、アセナフチル
、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニル
などのアリール基などの炭素原子数1ないし20の炭化水素基；

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換
されていてもよい。

[0152]

X'およびX''は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-3)中のX'およ
びX''と同義である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1ないし20の炭化
水素基であることが好ましい。

[0153]

Y'は、前記一般式(III-3)中のY'と同義である。これらのうち、2価のケイ素含有基
、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがよ
り好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであ
ることがより好ましい。

[0154]

以下に上記一般式(III-4)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデン-2-イル)]ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデン-2-イル)]
ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(3-アントリル)
インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(2-
アントリル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メ
チル-4-(9-アントリル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フルオロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(ベンタフルオロフェニル)インデン-2-
イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -クロ
フェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル
-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビ
ス[1-(2-メチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -p-ジクロロフェニル)フェニルインデン-2-イル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -プロモフェニル)イン
デン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -トリ
メトリル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-
メチル-4-(α -ジメチルフェニル)-1-インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -エチルフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -i-プロピルフェニル)インデン-2-
イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -ペンジル
フェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル

4-(α -ピフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス
[1-(2-メチル-4-(α -ピフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -トリメチルシリレンフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -トリメチル
シリレンフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ
レン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジ
ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルイン
デン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -
フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-
4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメ
チルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド
、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-(α -フェニルインデン-2-イル)
インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-メチル-4-
(α -ナフチル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-
エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(5-アセチル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(9-アントリル)インデン-2-イル)]ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -フェニル)インデン-2-
イル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-
(α -メチルフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(α -メチルフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(2,3-ジメチルフェニル)インデン-2-
イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(2,5-ジメチル
フェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチ
ル-4-(2,6-トリメチルフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチル
シリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)イン
デン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -
クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-
ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)イン
デン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -
クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-
ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)インデン-2-イル)]ジルコ
ニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス[1-(2-エチル-4-(α -クロロフェニル)イン

一般式(III-3)中の $R^{2'}$ ないし $R^{2''}$ と同様の窒素含有基、リン含有基を示す。

{0160}

これらのうち R^1 は、炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましく、 R^2 は、水素原子または炭素原子数 1 ないし 20 の炭化水素基であることが好ましく、 R^3 は、炭素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数 1 ないし 3 の炭化水素基であることが好ましい。

[0161]

R¹およびR²は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のア
ルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イ
ソブチル、セク-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロ
ヘキシル、n-オクチル、n-ノル、ドデシル、イコシルなどの直鎖状または分岐状アルキ
ル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

[0162]

これらのうちR³は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。

X^1 および X^2 は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、前記一般式(III-3)中の X^1 および X^2 と同義である。

[0163]

Y^1 は、前記一般式(III-3)中の Y^1 と同義である。

以下に上記一般式(III-5)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

[illegible][illegible]

【0164】

また上記のような化合物中のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることもできる。

これらの中で、4位に*i*-プロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

[0165]

本発明では、通常前記一般式(III-5)で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

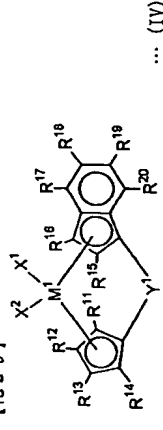
上記のような一般式(III-5)で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法例えば特開平4-268307号公報に記載されている方法により合成することができ。

[0166]

次に、下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物について説明する。

[0167]

[化29]



... (IV)

[0168]

式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R¹¹ないしR²⁰は互いに同一でも異なっているいてもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示す。

[0169]

炭素原子数1ないし40の炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイソシルなどの炭素原子数1ないし20のアルキル基；フェニル、 α -または β -ナフチル、ビフェニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数6ないし20のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどの炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基；ビニルフェナントリルなどの炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基；メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどの炭素原子数7ないし40のアルキルアリール基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどの炭素原子数2ないし10のアルケニル基が挙げられる。

[0170]

炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数1ないし40の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。
酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基およびハロゲン原子としては、前記一般式(III-1)と同様の基および原子が挙げられる。

[0171]

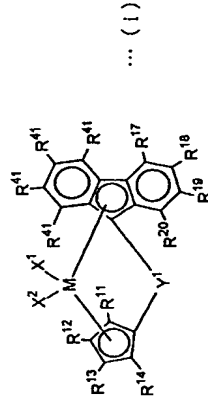
またR¹⁰ないしR²⁰のうち隣接する2個の基、例えばR¹¹およびR¹²、R¹³およびR¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶は互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子と共に芳香環を形成することがあり、該芳香環は炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などが置換しているもよい。

[0172]

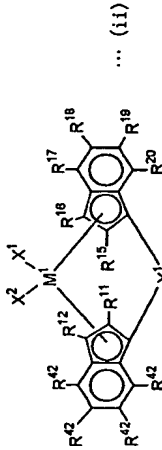
この場合前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物は、下記一般式(i)ないし(iv)のいずれかで表される。

[0173]

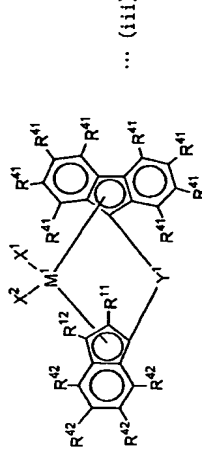
[化30]



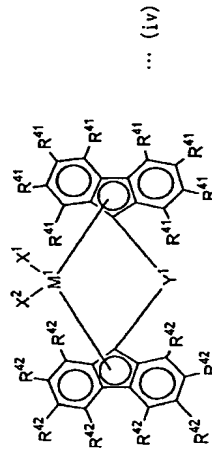
... (i)



... (ii)



... (iii)



... (iv)

[0174]

式中、R¹¹およびR¹²は、互いに同一でも異なっているいてもよく、炭素原子数1ないし40の炭化水素基、炭素原子数1ないし40のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子、水素原子などを示し、具体的には上記一般式(IV)中のR¹¹ないしR²⁰と同様の基または原子が挙げられる。

X¹およびX²は、互いに同一でも異なっているいてもよく、前記一般式(III-3)中のX¹およびX²と同義である。

[0175]

Y¹は、前記一般式(III-3)中のY¹と同義である。

以下に、前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。

[0176]

エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコ

ニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムビス(o-クレンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデンニル)ジルコニウムジクロリド、インプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデンニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデンニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデンニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデンニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(7-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。

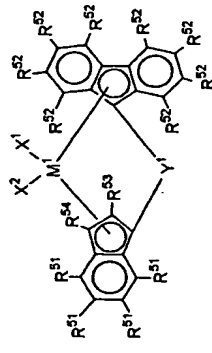
さらに前記一般式(II-4)または(III-5)で表される遷移金属化合物として例示した化合物を挙げることができる。

[0178]

前記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物としては、下記一般式 (iii-1) または (iii-2) で表される化合物がある。

まず、一般式(iii-1)で表される化合物について説明する。

【化31】



... (iii-1)

[0180]

式中、 M^+ は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R'' は、互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも 1 個以上が炭素原子数 11 ないし 20 のアリール基、炭素原子数 12 ないし 40 のアリール基、炭素原子数 13 ないし 40 のアリールケルニル基、炭素原子数 12 ないし 40 のアルキルア

リール基またはケイ素含有基であるか、あるいは R'' で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成している。この場合、 R'' により形成される環は R'' が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20である。

【0181】

R¹, R²で示される基のうち隠蔽する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香環または脂肪環を形成した例としては、縮合したフェニル基、縮合したシクロペンチル基、縮合したシクロヘキシル基、縮合したジヒドロシクロペンタジエンニル基、縮合したインデンニル基、縮合したテトラヒドローレンニル基、縮合したフルオレニル基、縮合したベンゾフルオレニル基、縮合したナフタレニル基などが挙げられる。

[0182]

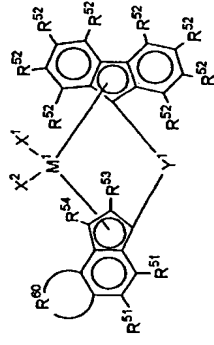
R¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに単数または複数の芳香環または脂肪環を形成したより具体的な例としては、インデン基の4,5-位のR¹同士が結合して、炭素原子数4ないし20の2価の炭化水素基を形成した化合物がある。

(0183)

このような化合物は、下記一般式(iii-1')で表される。

[0184]

【化32】



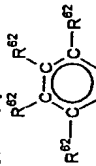
... (iii-1')

201851

上記一般式($iii-1$)中の R^{60} としては、例えばインデニル環の4位と5位の炭素と共に芳香環を形成する下記構造がある。

(0186)

【化 3 3】



01871

(式中、 R^{61} ないし R^{64} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1ないし3のアルキル基などを示す。)

 $R^{s,1}$ で示される基のうち隣接するル

子とともに形成した単数または複数の芳香環または脂肪環は、置換アキル基、アキル基、ケイ素含有基、酸素含有基、窒素含有基、ハロゲン置換アキル基、アリール基、アキル基、ハロゲン原子、ハロゲン置換アキル基、アキル基、窒素含有基またはリン含有基で置換されていてもよい。

01881

アリール基、アリールアルキル基、アリールケニル基、アルキルアリール基、芳香または脂肪環を形成しているR¹¹以外のR¹²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数

1ないし10のアールキル基またはケイ素含有基である。

[0189]

炭素原子数1ないし20のアリール基としては、ビフェニリル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数1ないし40のアリールアルキル基としては、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロピルなどが挙げられ、

炭素原子数1ないし40のアリールケルニル基としては、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数1ないし40のアリール基としては、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、

炭素原子数1ないし10のアールキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニルなどが挙げられる。

[0190]

ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリル、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどが挙げられる。

[0191]

なお、上記のようなアールキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールケルニル基、アールキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。

R¹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアールキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアールケルニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケルニル基、炭素原子数7ないし40のアールキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

[0192]

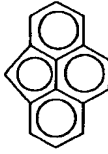
また、R²で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子ととも、単数または複数の芳香環を形成していてもよい。この場合、R²により形成される環はR²が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数4ないし20であり、芳香環、脂防環を形成しているR²以外のR²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアールキル基またはケイ素含有基である。

[0193]

なお、R²で示される2個の基が、単数または複数の芳香環または脂防環を形成して構成される基にはフルオレニル基が下記の様な構造となる態様も含まれる。

[0194]

[化34]



[0195]

炭素原子数1ないし10のアールキル基およびハロゲン原子としては、前記と同様の基および原子が例示できる。

炭素原子数6ないし20のアリール基としては、フェニル、ビフェニリル、 α -または β -ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェナントリルメチル、フェナントリルエチル、フェナントリルプロ

ビルなどが挙げられ、

炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基としては、スチリル、ビニルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数7ないし40のアールアルキル基としては、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、メチルナフチル、メチルフェナントリル、エチルフェナントリル、プロピルフェナントリルなどが挙げられ、

炭素原子数2ないし10のアールケニル基としては、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどが挙げられ、

ケイ素含有基としては、前記と同様の基が挙げられ、

酸素含有基およびイオウ含有基としては、前記一般式(III-3)中のR¹と同様の基が挙げられ、

窒素含有基およびリン含有基としては、前記一般式(III-3)中のR²と同様の基が挙げられる。

[0196]

これらのうちR¹は、水素原子またはアールキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1ないし3の炭化水素基であることが好ましい。

[0197]

このような置換基としてR²を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアールキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアールキルのアールキル基としては、炭素原子数1ないし5のアールキル基が挙げられる。

[0198]

なお、上述したR¹とR²は、互いに同一でも異なってもよい。
R¹およびR²は、互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし10のアールキル基、炭素原子数6ないし20のアリール基、炭素原子数2ないし10のアールケニル基、炭素原子数7ないし40のアリールアルキル基、炭素原子数8ないし40のアリールアルケニル基、炭素原子数7ないし40のアールキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

[0199]

これらのうち、R¹およびR²は、少なくとも一方が炭素原子数1ないし3のアールキル基であることが好ましい。

X¹およびX²は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(III-3)中のX¹およびX²と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基、炭素原子数1ないし20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX¹とX²とから形成される共役ジエン残基であり、

X¹とX²とから形成される共役ジエン残基として具体的には、 η^4 -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1,3-ブタジエン、 η^4 -1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、 η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ペンタジエン、 η^4 -3-メチル-1,3-ペンタジエン、 η^4 -1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、 η^4 -2,4-ヘキサジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらのうち1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1ないし10の炭化水素基で置換されていてもよい。

[0200]

これらのうちX¹またはX²は、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし20の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。

Y¹は、前記一般式(III-3)中のY¹と同義である。これらのうち炭素原子数1ないし5の2個の炭化水素基、2個のケイ素含有基または2個のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2個のケイ素含有基であることがより好ましく、アールキルシリレン、アールキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。さらにこれらの2

価の基のうちでも、 $-Y^1-$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。

[0201]

以下に上記一般式(iii-1)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。

[illegible]

[illegible]

ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオール
 ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-(1-メチル-ペンゾ-
 1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシ
 リレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル
 -9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メ
 チル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジプロモ-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-ブ
 チル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2
 -メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジフェニル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリ
 ド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-
 プロピル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,
 5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロ
 リド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-*tert*-
 -ブチル-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5
 -(2-メチル-ペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ(トリメチルシリル)-9-フルオール)ニル)ジルコ
 ニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(1-メチル-ペンゾ)-1-インデニ
 ル)(2,7-ジプロモ-9-フルオール)ニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジ

メチル-4,5-(1-メチルペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジエプタキシ-9-フルオレニル)ジル
コニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(1-メチルペンゾ)-1-インデ
ニル)(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-
-ジメチル-4,5-(1-メチルペンゾ)-1-インデニル)(2,7-ジ-4-プロピロ-9-フルオレニル)
ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,7-ジメチル-4,5-(1-メチルペンゾ)-1-イ
ンデニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2
-メチル-4,5-ペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジプロモ-9-フルオレニル)ジルコニウムビス(メ
タンスルホネート)、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジ
ル-9-フルオレニル)ジルコニウムビス(メタンスルホネート)、ジメチルシリレン(2-メチ
ル-4,5-ペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジエプタキシ-9-フルオレニル)ジルコニウムビス(メ
タンスルホネート)、ジメチルシリレン(2,6-ジメチル-4,5-ペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジ
-プロキシ-9-フルオレニル)ジルコニウムビス(メタンスルホネート)、ジメチルシリレン(2-
メチル-4,5-ペンゾ)-1-インデニル(2,7-ジフェニルフルオレニル)ジルコニウムビス(メ
タンスルホネート)。

[illegible]

ポラン化合物、カルボラン錯化合物、カルボランアニオンの塩としては、例えばデカボラン (14)、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-プロチル)アンモニウム6-カルバウンデカボレート (14)、トリ (n-プロチル)アンモニウム6-カルバウンデカボレート (12)、トリ (n-プロチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-プロチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-プロチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-プロチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-プロチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-プロチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどが挙げられる。

[0238]

カルボラン化合物、カルボランの塩としては、例えば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバノナボラン (14)、ドデカハイドライド-1-プロチル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボランなどが挙げられる。

[0239]

さらにホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような金属カルボランの塩、金属ポランアニオンなども例示できる。(なお、以下に列挙するイオン性化合物において対向イオンはトリ (n-プロチル)アンモニウムであるがこれに限定されない。)

例えばトリ (n-プロチル)アンモニウムビス (ナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート (III)、トリ (n-プロチル)アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート (III)、トリ (n-プロチル)アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート (III)、トリ (n-プロチル)アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート (III)、トリ (n-プロチル)アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロメート (III)、ビス [トリ (n-プロチル)アンモニウム]ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート (IV)、ビス [トリ (n-プロチル)アンモニウム]ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテート (III)、ビス [トリ (n-プロチル)アンモニウム]ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート (IV) など。

[0240]

さらにまた、ホウ素原子を含有するイオン性化合物として、以下のような化合物が挙げられる。

トリフェニルカルベニウムテトラキス [(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、N,N-ジメチルアニルニウムテトラキス [(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリイソプロピルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス [(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-セ-ブチルシリル)フェニル]ボレート、N,N-ジ

メチルアニルニウムテトラキス [(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-ジメチル-セ-ブチルシリル)フェニル]ボレート、トリフェニルカルベニウムビス (オクタフルオロプロフェニレン)ボレート、N,N-ジメチルアニルニウムビス (オクタフルオロプロフェニレン)ボレート、トリフェニルカルベニウムビス (オクタフルオロ-1,1'-スビロ)ビポノール、N,N-ジメチルアニルニウムビス (オクタフルオロ-1,1'-スビロ)ビポノールなど。

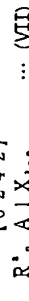
[0241]

上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上混合して用いることができる。

(B-3)有機アルミニウム化合物

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物 (B-3) は、例えば下記一般式 (VII) で示すことができる。

[0242]



(式中、R[•]は炭素原子数1ないし12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子を示し、nは1ないし3である。)

上記式 (VII) において、R[•]は炭素原子数1ないし12の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

[0243]

このような有機アルミニウム化合物の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムなどのアルケアルミニウム；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルケアルミニウムセスキハライド；

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルケアルミニウムハライド；

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルケアルミニウムハイドライド。

[0244]

また有機アルミニウム化合物 (C) として、下記一般式 (VIII) で表される化合物を用いることができる。



(式中、R[•]は上記と同様であり、Yは-OR[•]基、-OSiR[•]基、-OAlR[•]基、-NR[•]基、-SiR[•]基または-N(R[•])AlR[•]基を示し、nは1ないし2であり、R[•]、R[•]、R[•]およびR[•]はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、R[•]は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、R[•]およびR[•]はメチル基、エチル基などを示す。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(i) R[•]・Al(OR[•])_{2-n} で表される化合物、例えば

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチル

ルミニウムメトキシドなど。

- (i) $R^*, Al(OSiR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(OSi(CH_3)_3)_n$, $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(CH_3)_3)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OSi(C_2H_5)_2)_n$ など。
 (ii) $R^*, Al(OAlR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al(OAl(C_2H_5)_2)_n$ など。
 (iv) $R^*, Al(CNR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5)_2)_n$, $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5)_2)_n$,
 $(C_2H_5)_2Al(CN(C_2H_5)_2)_n$, $(C_2H_5)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]_n$,
 $(iso-C_4H_9)_2Al[N(Si(CH_3)_3)_2]_n$ など。
 (v) $R^*, Al(SiR^*)_{3-n}$ で表される化合物、例えば
 $(iso-C_4H_9)_2Al(Si(CH_3)_3)_n$ など。

[0245]

本発明では、これらのうちでも $R^*, Al, R^*, Al(OR^*)_{3-n}$, $R^*, Al(OAlR^*)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 R^* がイオン基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上組合わせて用いることができる。

[0246]

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物から形成され、例えば遷移金属化合物 (A) がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物である場合には、該化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) および/またはイオン化イオン性化合物 (B-2) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とから形成される。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) のうち少なくとも1つの成分が粒子状担体に担持される固体触媒、および粒子状担体、遷移金属化合物 (A)、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) (またはイオン化イオン性化合物 (B-2)) および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B-3) とからなる予備重合触媒が含まれる。

[0247]

固体触媒および予備重合触媒に用いられる粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10ないし300 μm 、好ましくは20ないし200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

[0248]

このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、例えば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを示すことができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

[0249]

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

[0250]

このような粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が50ないし1000 m^2/g 、好ましくは100ないし700 m^2/g であり、細孔容積が0.3ないし2.5 cm^3/g であることが望ましい。該粒子状担体は、必要に応じて100ない

し1000℃、好ましくは150ないし700℃の温度で焼成して用いられる。

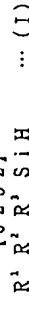
[0251]

さらに粒子状担体としては、粒径が10ないし300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2ないし14の α -オレフィンを主成分として生成される (共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

(C) 有機ケイ素化合物

本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記一般式 (I) で表される。

[0252]



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子；メチル；エチル；プロピル；イソプロピル；ブチル；イソブチル；tert-ブチルなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基；フェニル；トリルなどの炭素原子数6ないし12のアリール基；エチルフェニル；エチルトリルなどの炭素原子数7ないし20のアルキルアリール基；フェニルエチル；ベンジルなどの炭素原子数7ないし20のアリールアルキル基；メトキシ；エトキシ；プロポキシ；ブトキシなどの炭素原子数1ないし4のアルコキシ基；3,3,3-トリフルオロプロピルなどの炭素原子数3ないし6のフル化アルキル基；ジメチルアミノなどの炭素原子数1ないし4のアルキル基を含むジアルキルアミノ基； R^4 、 $SiO(CSiR^4)_n$ で示される1ないし10個のシロキサン単位を含むジオルガノポリシロキサン鎖 (ただし、 R^4 はメチル、フェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル、メトキシまたはエトキシを示し、 n は0ないし9の整数を示す。) を示す。

[0253]

これらのなかでは、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ジメチルアミノまたは R^4 、 $SiO(CSiR^4)_n$ で示される基が好ましい。

[0254]

前記一般式 (I) で表される有機ケイ素化合物として好ましくは、フェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルメチルシラン、ペンタメチルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシランなどが挙げられる。

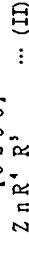
[0255]

これらの有機ケイ素化合物は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

(D) ジアルキル亜鉛化合物

本発明で用いられるジアルキル亜鉛化合物は、下記一般式 (II) で表される。

[0256]



式中、 R^5 および R^6 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1ないし20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、アイコシルなどが挙げられる。

[0257]

これらのなかでは、炭素原子数1ないし12、好ましくは1ないし6のアルキル基が好ましい。

前記一般式 (I) で表されるジアルキル亜鉛化合物として好ましくは、ジエチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ-n-デシル亜鉛などが挙げられ、特にジエチル亜鉛が好ましい。

[0258]

これらのジアルキル亜鉛化合物 (D) は、1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

上記有機ケイ素化合物 (C)、ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、連鎖移動剤として水素

と併用される。また、有機ケイ素化合物 (C) を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体が得られる。

[0259]

本発明では、遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1)、イオン化イオン性化合物 (B-2) および有機アルミニウム化合物 (B-3) から選ばれた少なくとも1種の化合物 (B) とからなる触媒の存在下、(C) 有機ケイ素化合物または (D) ジアルキル亜鉛化合物、および

(E) 水素の共存下にオレフィンを重合または共重合する。

[0260]

第1図に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

オレフィンを (共) 重合する際には、上記遷移金属化合物 (A) は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

[0261]

有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10.000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

[0262]

イオン化イオン性化合物 (B-2) は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

[0263]

有機アルミニウム化合物 (B-3) は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10～500モル、好ましくは20～200モルとなるような量で用いられる。

[0264]

また有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、有機アルミニウムオキシ化合物 (B-1) 中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物 (B-2) と有機アルミニウム化合物 (B-3) とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物 (B-3) は、イオン化イオン性化合物 (B-2) 中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

[0265]

有機ケイ素化合物 (C) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物 (D) は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

[0266]

水素 (E) は、重合に供されるオレフィンモノマー1モルに対して10⁻³ないし1モル、好ましくは10⁻⁴ないし10⁻¹モルとなるような量で用いられる。

オレフィンの (共) 重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

[0267]

液相重合法では、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレン、プロピレン、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などの不活性炭化水素媒体を用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせ用いてもよい。

[0268]

オレフィンの (共) 重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50ないし100℃、好ましくは0ないし90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0ないし300℃、好ましくは20ないし250℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0ないし120℃、好ましくは20ないし100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は通常50ないし100℃、好ましくは100ないし500℃の範囲であることが好ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし100k g/cm²、好ましくは常圧ないし50k g/cm²の条件下であり、高圧法の場合には、通常100ないし1000k g/cm²、好ましくは500ないし5000k g/cm²の条件であり。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0269]

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素、有機ケイ素化合物もしくはジアルキル亜鉛化合物の量を調整するか、または重合温度、重合圧力を変化させることによって調節することができる。

[0270]

本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素原子数2ないし20の鎖状または分岐状のα-オレフィンが挙げられる。

[0271]

さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンなどの脂環環または芳香環を有するオレフィンも挙げられる。

[0272]

またオレフィンとともに、ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチル-2-ノルボルネン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状または環状ジエン、6,10-ジメチル-1,5,9-ウンデカトリエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの鎖状または環状トリエン、6,10,14-トリメチル-1,5,9,13-ペンタデカテトラエン、5,9,13-トリメチル-1,4,8,12-テトラデカテトラエンなどの鎖状または環状テトラエンなど種々のポリエン類を共重合させることもできる。

[0273]

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物 (C) またはジアルキル亜鉛化合物 (D) と、水素 (E) とを併用しているもので、高い重合活性で分子量の低いオレフィン (共) 重合体が得られる。また、重合系内の水素速度を低くすることができるので官能基に対する急激な水素化などが起きない。

[0274]

また有機ケイ素化合物 (C) を用いた場合には、末端にシリル基 (R¹R²R³Si-)、但し、R¹、R²およびR³は上記一般式 (I) 中のR¹、R²およびR³と同義である。) を有するシリル末端オレフィン重合体が得られる。シリル末端オレフィン重合体は、例えばポリマーブレンドの相溶化剤、燃料の燃費性改良剤、ポリオレフィンの燃費性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

[0275]

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス (MI) が、通常0.1ないし1000g/10分、好ましくは0.5ないし500g/10分の範囲にあり、密度は、通常0.840ないし0.970g/cm³、好ましくは0.850ないし0.930g/cm³の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共

重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常50～99モル%、好ましくは60～90モル%、より好ましくは65～85モル%の割合で含有している。

[0276]

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アインタクテックインデックスが、好ましくは95以上である。

[0277]

なお、アインタクテックインデックスは、¹³C-NMRにより測定する。
さらに遷移金属化合物(A)としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有する。

[0278]

次に、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法について説明する。

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法では、

(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)

(B) (B-1)有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-2)前記化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物、

および

(B-3)有機アルミニウム化合物

から選ばれ少なくとも1種の化合物と

からなる触媒の存在下、

(C)上記一般式(I)で表される有機ケイ素化合物または(D)上記一般式(II)で表されるジアルキル亜鉛化合物の共存下、

かつ

水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合している。

[0279]

まず、本発明で用いられる各成分について説明する。

本発明で用いられる(A-1)は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第3ないし10族(3族にはランタノイドおよびアクチノイドも含まれる。)から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)である。

[0280]

遷移金属化合物(A-1)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-1)が挙げられる。

[0281]

遷移金属化合物(A-1)としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期表第4族から選ばれ遷移金属の化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-1i)が好ましく、上記一般式(IV)で表される化合物(但し、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く。)(A-1ii)がより好ましい。

[0282]

遷移金属化合物(A-1i)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-2)が挙げられる。

[0283]

遷移金属化合物(A-1ii)として具体的には、インデンニル基を2個有し、かつそれらがエチレンを介して結合されているものを除く、上記遷移金属化合物(A-3)が挙げられる。

[0284]

遷移金属化合物(A-1ii)としては、上記一般式(i)、(iii)または(iv)で表される遷移金属化合物が好ましい。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)としては、上記有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0285]

上記遷移金属化合物(A-1)と反応してイオン対を形成する化合物(B-2)としては、上記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0286]

有機アルミニウム化合物(B-3)としては、上記有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0287]

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A-1)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)、および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれ少なくとも1種の化合物(B)とから形成されるが、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒には、遷移金属化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体触媒、および微粒子状担体、遷移金属化合物(A-1)、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)またはイオン化イオン性化合物(B-2)および予備重合により生成するオレフィン重合体と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(B-3)とからなる予備重合触媒が含まれる。

[0288]

固体触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体としては、上述した微粒子状担体と同様のものが挙げられる。

有機ケイ素化合物(C)としては、前記有機ケイ素化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0289]

ジアルキル亜鉛化合物(D)としては、前記ジアルキル亜鉛化合物と同様のものが挙げられ、これらは1種単独または2種以上組合わせて用いることができる。

[0290]

上記有機ケイ素化合物(C)、ジアルキル亜鉛化合物(D)は、連鎖移動剤として用いられる。また、有機ケイ素化合物(C)を連鎖移動剤として用いると末端にシリル基を有するオレフィン重合体を得られる。

[0291]

本発明では、(A-1)遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)、イオン化イオン性化合物(B-2)および有機アルミニウム化合物(B-3)から選ばれ少なくとも1種の化合物(B)とからなる触媒の存在下、

(C)有機ケイ素化合物およびまたは(D)ジアルキル亜鉛化合物の共存下、かつ

(E)水素の不存在下にオレフィンを重合または共重合する。

[0292]

図2に本発明に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

本発明で用いられるオレフィンとしては、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる鎖状または分枝状オレフィン、および脂肪環または芳香環を有するオレフィンと同様のものが挙げられる。

[0293]

また前記オレフィンとともに、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられるポリエン

類と同様のポリエン類を共重合させることもできる。

オレフィン(共)重合する際には、上記遷移金属化合物(A-i)は、重合容積1リットル当たり、遷移金属原子に換算して、通常、約0.00005ないし0.1ミリモル、好ましくは約0.0001ないし0.05ミリモルの量で用いられる。

[0294]

有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常、約1ないし10.000モル、好ましくは10ないし5,000モルとなるような量で用いられる。

[0295]

イオン化イオン性化合物(B-2)は、遷移金属原子1モルに対して、ボロン原子が、通常、約0.5ないし500モル、好ましくは1ないし100モルとなるような量で用いられる。

[0296]

有機アルミニウム化合物(B-3)は、遷移金属原子1モルに対して、アルミニウム原子が、通常約10~500モル、好ましくは20~200モルとなるような量で用いられる。

[0297]

また有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B-1)中のアルミニウム原子1モルに対して、通常、約0ないし200モル、好ましくは約0ないし100モルとなるような量で必要に応じて用いられる。イオン化イオン性化合物(B-2)と有機アルミニウム化合物(B-3)とを併用する場合は、有機アルミニウム化合物(B-3)は、イオン化イオン性化合物(B-2)中のボロン1モルに対して、通常、0ないし1000モル、好ましくは約0ないし500モルとなるような量で用いられる。

[0298]

有機ケイ素化合物(C)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

ジアルキル亜鉛化合物(D)は、遷移金属原子1モルに対して1ないし10000モル、好ましくは10ないし5000モルとなるような量で用いられる。

[0299]

オレフィンの(共)重合は、懸濁重合、溶液重合などの液相重合法、気相重合法あるいは高圧法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では、前記オレフィン重合体の製造方法で用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものを重合媒体として用いることができる。また、オレフィン自体を溶媒として用いることもできる。これらは組み合わせ用いてもよい。

[0300]

オレフィンの(共)重合における重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常-50ないし100℃、好ましくは0ないし90℃の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常0ないし250℃、好ましくは20ないし200℃の範囲であることが望ましく、気相重合法を実施する際には、重合温度は通常0ないし120℃、好ましくは20ないし100℃の範囲であることが望ましい。また、高圧法を実施する際には、重合温度は、通常50ないし1000℃、好ましくは100ないし500℃の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし100k/g/cm²、好ましくは常圧ないし500k/g/cm²の条件下であり、高圧法の場合は、重合圧力は、通常、100ないし1000k/g/cm²、好ましくは500ないし5000k/g/cm²の条件下である。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

[0301]

得られるオレフィン重合体の分子量は、有機ケイ素化合物(C)もしくはジアルキル亜鉛化合物(D)の量を調整するか、または重合温度もしくは重合圧力を変化させることによって調節することができる。

[0302]

本発明は、連鎖移動剤として、特定の有機ケイ素化合物(C)またはジアルキル亜鉛化合物(D)を用いているので、高い重合活性でオレフィン(共)重合体が得られる。また、重合系内に水素が存在しないので官能基に対する急激な水素化などが起きない。

[0303]

また有機ケイ素化合物(C)を用いた場合には、得られたオレフィン重合体は、末端にシリアル基(R¹R²R³Si-)、但し、R¹、R²およびR³は上記一般式(I)中のR¹、R²およびR³と同義である。)を有する。シリアル末端オレフィン重合体は、例えばポリマーレンドの増粘剤、塗料の塗着性改良剤、ポリオレフィンの塗着性改良や接着性の改良、分子設計の際の原料として有用である。

[0304]

上記のような製造方法により得られるオレフィン重合体は、メルトインデックス(MI)が、通常0.1ないし1000g/10分、好ましくは0.5ないし500g/10分の範囲にあり、密度は、通常0.840ないし0.970g/cm³、好ましくは0.850ないし0.930g/cm³の範囲にある。このオレフィン重合体が2種以上のオレフィンの共重合体である場合には、該2種以上のオレフィンのうちの1種のオレフィンから導かれる繰返し単位を通常50~99モル%、好ましくは60~90モル%、より好ましくは65~85モル%の割合で含有している。

[0305]

また、上記のような製造方法により炭素原子数3以上のオレフィンを重合すると、得られるオレフィン重合体は、アイソタクティックインデックスが、好ましくは95以上である。

[0306]

さらに遷移金属化合物(A-i)としてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物を用いると、得られるオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。

[0307]

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性で分子量の低いオレフィン重合体を得られる。

[0308]

本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法によると、高い重合活性でオレフィン重合体を得られる。

[0309]

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0310]

【実施例1】

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の1.0リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でデカン400mlを仕込み、オイルバスを用いて湯の温度を80℃にした。次に、室温で、該反応装置にトリノプチルアルミニウム0.4ミリモル、ジエチル亜鉛0.05ミリモルを仕込み、さらにトルエン中でメチルアルモキサン(東ソーアクリン社製10重量%トルエン溶液)0.5ミリモルとジメチルシリレン(2-メチル-4,5-ベンゾジ-1-インデン) (2,7-ジ-2-プチル-9-フルオロニル)ジメチルニウムジクロリド(以下「化合物A」と記載する。)0.0005ミリモルとをモル比1000で予め10分攪拌接触させた触媒を系内に添加した。エチレン100N-リットル/h rおよび水素1N-リットル/h rを連続的に供給しながら80℃で、30分間重合した。重合終了後、インプチルアルコール5mlを加え重合を停止した。反応液をメタノール2リットルの中に移しポリマーを析出させた。析出ポリマーを、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MI(メルトインデッ

と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが78 g/10分であるシリル末端エチレン重合体を得られた。またシリル末端エチレン重合体の収量は10.5 gであり、重合活性は4.2 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0320]

実施例7

ジエチル重鉛に代えてトリエチルシランを0.05ミリモル用い、反応装置に1-オクタエン10 mlを仕込んだこと以外は実施例1と同様な方法でエチレンと1-オクタエンとを重合した。その結果、密度が0.885 g/cm³であり、MIが1.52であるシリル末端エチレン・1-オクタエン共重合体を得られた。またシリル末端エチレン・1-オクタエン共重合体の収量は11.3 gであり、重合活性は45.2 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0321]

比較例3

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5 N-リットル/hrとしたこと以外は実施例5と同様な方法でエチレンを重合した。その結果、MIが0.28 g/10分であるエチレン重合体を得られた。またエチレン重合体の収量は0.28 gであり、重合活性は0.887 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0322]

比較例4

トリエチルシランを添加せず、かつ水素の供給量を5 N-リットル/hrとしたこと以外は実施例7と同様な方法でエチレンと1-オクタエンとを重合した。その結果、密度が0.887 g/cm³、MIが1.05 g/10分であるエチレン・1-オクタエン共重合体を得られた。またエチレン・1-オクタエン共重合体の収量は10.5 gであり、重合活性は4.8 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0323]

以上の結果を表2に示す。

[0324]

[表2]

表2 トリエチルシラン (SiH₃)₃ の効果

(重合条件)	溶媒 (ml)	エチレン (N-l/hr)	水素 (N-l/hr)	SiH ₃ /Zr (モル比)	(重合結果)	収量 (g)	重合活性 (g/ミリモルZr・hr)	MI (g/10min)	密度 (g/cm ³)
実施例5	400	0	100	1	100	14.1	56.4	0.25	—
実施例6	400	0	100	1	1000	10.5	42	78	—
実施例7	400	10	100	1	100	11.3	45.2	1.52	0.885
比較例3	400	0	100	5	1	1.2	4.8	0.28	—
比較例4	400	10	100	5	1	0.9	3.6	1.05	0.887

化合物A: ジエチルシラン (2-メチル-4,5-ペンチン-1-イソプレニル) (2,7-ジ-tert-ブチル-9-7-メチルニル) ジエチルシラン
化合物A: 0.0005ミリモル、助触媒: 0.4ミリモル
重合温度: 80℃、重合時間: 30分

[0325]

実施例8

十分に溶媒を置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン800 mlおよび1-オクタエン200 mlを装入し、系内の温度を120℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルミニウム0.3ミリモルを接触させた触媒をZr金属当り0.001ミリモルを溶媒で圧入した。次いで水素200 mlを一括添加し、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を15 kg/cm²-Gに保ち、120℃で60分間重合を行った。少量のエチレンを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することに

より、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを減速により回収し、130℃、12時間、真空乾燥した。その結果、MIが4.2 g/10分であり、密度は0.872 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は114.5 gであり、重合活性は114.5 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0326]

比較例5

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例8と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.875 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は87 gであり、重合活性は87 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0327]

実施例9

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン950 mlおよび1-オクテン50 mlを仕込み、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.2ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)N-ヒブチルアミドチタニウムジメチル(以下「化合物B」と記載する。)をTi金属当り0.0025ミリモル、続いてトリフエニルカルベンニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.01ミリモル添加し、密塞で圧入した。次いで水素50 mlを一括添加し、エチレンで全圧を8 kg/cm²-Gに保ち、80℃で5分間重合を行った。その結果、MIが3.5 g/10分であり、密度が0.874 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は1.8 gであり、重合活性は86.4 kg/ミリモルTi・hrであった。

[0328]

比較例6

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例9と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが2.0 g/10分であり、密度が0.870 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は11.8 gであり、重合活性は56.6 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0329]

実施例10

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン890 mlおよび1-オクテン10 mlを装入し、系内の温度を130℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルモキサン0.6ミリモルに接触させたジメチルシリレンビス(4,5-ベンゾノ-1-インデンニル)ジルコニウムジクロリド(以下「化合物C」と記載する。)をZr金属当り0.002ミリモルを密塞で圧入した。次いで水素200 mlを一括添加し、エチレンで全圧を11 kg/cm²-Gに保ち、130℃で30分間重合を行った。その結果、MIが8.5 g/10分であり、密度が0.879 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は140 gであり、重合活性は140 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0330]

比較例7

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例10と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.877 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は89 gであり、重合活性は89 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0331]

実施例11

実施例8で用いたものと同様の重合装置に溶媒ヘキサン700 mlおよび1-オクテン300 mlを装入し、系内の温度を150℃に昇温した。引き続き、トリインブチルアルミニウム0.5ミリモルおよびトリエチルシラン0.1ミリモル、実施例1と同様にメチルアルモキサン0.6ミリモルに接触させたジフエニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(以下「化合物D」と記載する。)をZr金属当り0.002ミリモルを密塞で圧入した。次いで水素500 mlを一括添加し、エチレンで全圧を30 kg/cm²-Gに保ち、150℃で60分間重合を行った。その結果、MIが1.8 g/10分であり、密度が0.908 g/cm³であるシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またシリル末端エチレン・1-オクテン共重合体の収量は27 gであり、重合活性は13.5 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0332]

比較例8

トリエチルシランを添加しなかったこと以外は実施例11と同様な方法でエチレンと1-オクテンとを共重合した。その結果、MIが1.4 g/10分であり、密度が0.906 g/cm³であるエチレン・1-オクテン共重合体が得られた。またエチレン・1-オクテン共重合体の収量は7.5 gであり、重合活性は3.75 kg/ミリモルZr・hrであった。

[0333]

以上の結果を表3に示す。

[0334]

[表3]

(重合条件)	触媒	助触媒	線へキサン 1-オクタン エチレン圧 (kg/cm ² G)	水素 (N-l/hr)	重合温度 (°C)	重合時間 (分)	(重合結果)		
							(g)	(kg/50% Zr-hr)	(g/cm ³)
実施例 8	化合物 A	MAO	0.001	800	200	120	114.5	42	0.872
比較例 5	化合物 A	MAO	0.001	800	200	120	87	1.8	0.875
実施例 9	化合物 B	R	0.00025	950	50	80	18	35	0.874
比較例 6	化合物 B	B	0.00025	950	50	80	11.8	2.09	0.870
実施例 10	化合物 C	MAO	0.002	890	110	130	140	85	0.879
比較例 7	化合物 C	MAO	0.002	890	110	130	89	18	0.877
実施例 11	化合物 D	MAO	0.002	700	300	150	27	13.5	0.908
比較例 8	化合物 D	MAO	0.002	700	300	150	7.5	3.75	0.906

表 3 トリイソプロピル (SiHET₃) の効果 (加圧重合)

化合物 A : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) (2-7-シ-1-イテン) シルシリン
 化合物 B : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) N-1-イテン シルシリン
 化合物 C : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) シルシリン
 化合物 D : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) シルシリン
 MAO : シルシリン(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) シルシリン
 B : トリイソプロピル(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) シルシリン
 トリイソプロピル(2-メチル-4,5-ヘプ-1-イテン) シルシリン

[0335]

実施例 12

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hrで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン0.375ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルシリン0.00625ミリモルとを混合した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート0.00125ミリモル添加し、50℃で5分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が1.20 d l/gであるシリル末端プロピレン重合体1.49 gが得られた。

[0336]

比較例 9

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hrで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。次いで該反応装置に、トリイソプロピルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルシリン0.00625ミリモルとを混合した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを0.00125ミリモル添加し、50℃で5分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が2.82 d l/gであるプロピレン重合体1.77 gが得られた。

[0337]

実施例 13

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hrで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。次いで該反応装置に、メチルフェニルシラン0.75ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルシリン0.00625ミリモルとを混合した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを0.00125ミリモル添加し、50℃で5分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.62 d l/gであるシリル末端プロピレン重合体0.92 gが得られた。立体規則性: 98.8% (¹H NMR測定によるmmmmベンタ分率)。¹H NMR測定 (C₂D₂Cl₂, 120℃): δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m, Ph), 4.52 (m, SiH), 1.64 (m, メチレン基), 1.18 (m, メチレン基), 0.86 (m, メチレン基), 0.71 (メチレン基), 0.40 (MeSi)。

[0338]

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛性 (FM) は16050 (kg/cm²)

実施例 14

冷却管および攪拌装置を備えたガラス製の0.50リットル反応装置を窒素で十分に置換し、室温でトルエン250mlを仕込み、プロピレンを100ml/hrで供給しながら、オイルバスを用いて液の温度を50℃にした。ついで該反応装置に、フェニルシラン0.75ミリモルを加えた後、トリイソプロピルアルミニウム0.125ミリモルとジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-フェニル-1-イテン) シルシリン0.00625ミリモルとを混合した。続いてトリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを0.00125ミリモル添加し、50℃で5分間重合を行った。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.21 d l/gであるシリル末端プロピレン重合体1.27 gが得られた。

立体規則性: 98.8% (¹H NMR測定によるmmmmベンタ分率)。¹H NMR測定 (C₂D₂Cl₂, 120℃): δ 値 7.52 (m, Ph), 7.35 (m, Ph), 4.22 (m, SiH), 1.62 (m, メチレン基), 1.28 (m, メチレン基), 0.88 (m, メチレン基), 0.40 (MeSi)。

、メタル基)。

[0339]

得られたシリル末端プロピレン重合体のASTMD790準拠して測定した剛性(FM)は16140 (kg/cm²)であった。

[図面の簡単な説明]

【図1】 図1は、本発明の一の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】 図2は、本発明の他の態様に係るオレフィン重合体の製造方法で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。